

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

特許公報(B2)

(11)【特許番号】

特許第3127138号(P3127138)

(45)【発行日】

平成13年1月22日(2001. 1. 22)

(43)【公開日】

平成10年10月13日(1998. 10. 13)

## Filing

(24)【登録日】

平成12年11月2日(2000. 11. 2)

(21)【出願番号】

特願平9-274874

(22)【出願日】

平成9年10月7日(1997. 10. 7)

【審査請求日】

平成10年11月19日(1998. 11. 19)

## Public Availability

(45)【発行日】

平成13年1月22日(2001. 1. 22)

(43)【公開日】

平成10年10月13日(1998. 10. 13)

## Technical

(54)【発明の名称】

混合冷媒の製造方法

(51)【国際特許分類第7版】

C09K 5/04

F25B 45/00

【FI】

C09K 5/04

F25B 45/00 Z

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Japanese Patent Publication (B2)

(11) [Patent Number]

Patent No. 3127138\* (P3127138)

(45) [Issue Date]

Heisei 13\*January 22\* (2001.1.22)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 October 13\* (1998.10.13)

(24) [Registration Date]

2000 November 2\* (2000.11.2)

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 9- 274874

(22) [Application Date]

1997 October 7\* (1997.10.7)

[Date of Request for Examination]

1998 November 19\* (1998.11.19)

(45) [Issue Date]

Heisei 13\*January 22\* (2001.1.22)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 October 13\* (1998.10.13)

(54) [Title of Invention]

MANUFACTURING METHOD OF MIXED COOLANT

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C09K5/04

F25B45/00

[FI]

C09K5/04

F25B45/00Z

## 【請求項の数】

6

## 【全頁数】

18

## (56)【参考文献】

## 【文献】

特開 平8-313120(JP, A)

## 【文献】

実開 平1-22969(JP, U)

## 【文献】

実開 平1-22968(JP, U)

## (58)【調査した分野】

(Int. Cl. 7, DB名) C09K 5/04 F25B 45/00 B  
01F 3/08

## (65)【公開番号】

特開平10-273651

## Foreign Priority

## (31)【優先権主張番号】

特願平9-19501

## (32)【優先日】

平成9年1月31日(1997. 1. 31)

## (33)【優先権主張国】

日本(JP)

## Parties

## Assignees

## (73)【特許権者】

## 【識別番号】

000002004

## 【氏名又は名称】

昭和電工株式会社

## 【住所又は居所】

東京都港区芝大門1丁目13番9号

## Inventors

## (72)【発明者】

## 【氏名】

## [Number of Claims]

6

## [Number of Pages in Document]

18

## (56) [Cited Documents(s)]

## [Literature]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 8- 313120 (JP,A)

## [Literature]

Japan Unexamined Utility Model Publication 1- 22969 (JP,U)

## [Literature]

Japan Unexamined Utility Model Publication 1- 22968 (JP,U)

## (58) [Field of Search]

(International Class 7,DB\*) C09K5/04F25B45/00B01F3/08

## (65) [Publication Number of Unexamined Application (A)]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 10- 273651

## (31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application Hei 9- 19501

## (32) [Priority Date]

1997 January 31 \* (1997.1.31)

## (33) [Priority Country]

Japan (JP)

## (73) [Patent Rights Holder]

## [Identification Number]

000002004

## [Name]

SHOWA DENKO K.K. (DB 69-057-0080)

## [Address]

Tokyo Minato-ku Shiba Daimon 1-13-9

## (72) [Inventor]

## [Name]

菅野 清光

【住所又は居所】

東京都港区芝大門1-13-9 昭和電工株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

羽賀 敏夫

【住所又は居所】

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社化学品研究所内

#### Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】

志賀 正武 (外11名)

【審査官】

藤原 浩子

#### Claims

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 種以上の冷媒成分を液状で容器内に順次に導入して混合冷媒を製造するに際して、冷媒成分(群)の導入順序を、後から導入しようとする冷媒成分(群)の液比重が容器内にすでに導入済みの冷媒成分(群)の液比重より導入温度において低くなるように選択し、後から導入しようとする冷媒成分(群)の液比重と容器内にすでに導入済みの冷媒成分(群)の液比重との比重差を0.01 以上とし、かつ後から導入しようとする冷媒成分(群)を導入済み冷媒成分(群)の液相の内部に導入することを特徴とする混合冷媒の製造方法。

【請求項 2】

前記の冷媒成分(群)が、ハイドロクロロフルオロカーボン類(HCFC)、ハイドロフルオロカーボン

Sugano Kiyomitsu

[Address]

Tokyo Minato-ku Shiba Daimon 1- 13- 9Showa Denko K.K. (DB 69-057-0080) \*

(72) [Inventor]

[Name]

Haga Toshio

[Address]

Kanagawa Prefecture Kawasaki City Kawasaki-ku Ougi-machi 5- 1Showa Denko K.K. (DB 69-057-0080) chemical product research laboratory \*

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100064908

[Patent Attorney]

[Name]

Shiga Masatake (\*11 persons )

[Examiner]

Fujiwara Hiroko

(57) [Claim (s )]

[Claim 1 ]

With liquid state introducing coolant component of 2 kinds or more into sequential into canister , when it produces mixed coolant , in order liquid ratio of coolant component (Group) which it tries to introduce introduction sequence of coolant component (Group), from afterheavy inside canister low to become already in from liquid ratio heavy introduction temperature of coolant component (Group) of introduction being completed it selects, coolant component (Group) which liquid ratio of coolant component (Group) which it tries tointroduce from after heavy and at same time it tries it willdesignate liquid ratio heavy density difference of coolant component (Group) of introductionbeing completed as 0.01 or more already inside canister , to introducefrom after manufacturing method . of mixed coolant which designates that it introducesinto interior of liquid phase of introduction being completed coolant component (Group) as feature

[Claim 2 ]

Aforementioned coolant component (Group), [haidorokurorofuruorokaabon ] (HCFC ),

類(HFC)、ハイドロカーボン類(HC)、フルオロカーボン類(FC)、ハイドロフルオロエーテル類(HFE)、フルオロエーテル類(FE)及びフルオロヨードカーボン類(FIC)からなる群から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項1に記載の混合冷媒の製造方法。

#### 【請求項3】

ジフルオロメタン、1,1,1-トリフルオロエタン及びペンタフルオロエタンの群から選ばれた何れか2種の冷媒成分と1,1,1,2-テトラフルオロエタンとを液状で容器内に順次に導入して3種の冷媒成分からなる混合冷媒を製造するに際して、冷媒成分の導入順序を、初期に導入する2種の冷媒成分については後から導入しようとする冷媒成分の液比重が容器内にすでに導入済みの冷媒成分の液比重より導入温度において低くなるように選択し、続いて導入する最後の1種の冷媒成分についてはその蒸気圧が、容器内に導入済みの冷媒成分群の液相の蒸気圧より導入温度において高くなるように選択し、かつ後から導入しようとする冷媒成分を導入済み冷媒成分(群)の液相の内部に導入することを特徴とする混合冷媒の製造方法。

#### 【請求項4】

前記の冷媒成分(群)を、容器の底部又は底部近傍に導入することを特徴とする請求項1又は請求項3に記載の混合冷媒の製造方法。

#### 【請求項5】

前記の冷媒成分(群)を、2以上の開口又は多孔体細孔から容器内に導入することを特徴とする請求項1又は請求項3に記載の混合冷媒の製造方法。

#### 【請求項6】

冷媒成分(群)の導入時及び/又は導入後に、容器内の前記液相を、ポンプ循環又は攪拌機を用いて攪拌することを特徴とする請求項1又は請求項3に記載の混合冷媒の製造方法。

### Specification

#### 【発明の詳細な説明】

[haidorofuruorokaabon] (HFC), hydrocarbons (HC), the fluorocarbon (FC), [haidorofuruoroeteru] (HFE), fluoro ethers (FE) and manufacturing method . of mixed coolant which is stated in Claim 1 which designates that it is a one kind or more which is chosen from group which consists of fluoro iodo carbon (FIC) as feature

#### [Claim 3]

difluoromethane, 1, 1, 1- trifluoroethane and pentafluoroethane \* either which is chosen from group of pentafluoroethane the coolant component of 2 kinds and with liquid state introducing 1, 1, 1 and 2 -tetrafluoroethane into sequential into canister, when it produces mixed coolant which consists of coolant component of 3 kinds, introduction sequence of coolant component, In order liquid ratio of coolant component which it tries to introduce from after concerning coolant component of 2 kinds which are introduced into initial stage heavy inside canister low to become already in from liquid ratio heavy introduction temperature of coolant component of introduction being completed to select, continuously concerning coolant component of last 1 kind which is introduced vapor pressure, In order to become high inside canister from vapor pressure of liquid phase of coolant component group of introduction being completed in introduction temperature, coolant component which at same time it tries it will select, to introduce from after manufacturing method . of mixed coolant which designates that it introduces into interior of liquid phase of introduction being completed coolant component (Group) as feature

#### [Claim 4]

Aforementioned coolant component (Group), manufacturing method . of mixed coolant which is stated in Claim 1 or Claim 3 which designates that it introduces into bottom or the bottom vicinity of canister as feature

#### [Claim 5]

Aforementioned coolant component (Group), manufacturing method . of mixed coolant which is stated in Claim 1 or Claim 3 which designates that from aperture or porous article pore of 2 or more it introduces into canister as feature

#### [Claim 6]

When introducing coolant component (Group) after and/or introducing, manufacturing method . of mixed coolant which is stated in Claim 1 or Claim 3 which designates that it utilizes aforementioned liquid phase inside canister, making use of the pump circulation or mixer as feature

#### [Description of the Invention]

[0001]

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、複数種類の冷媒成分をタンク内やボンベ内で簡単に混合して短時間に効率よく、均一組成の混合冷媒を製造することができる混合冷媒の製造方法に関する。

[0002]

## 【従来の技術】

従来、冷凍機や空調設備等に用いられる冷媒としては、主としてジクロロジフルオロメタン( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 、以下「CFC12」という)やクロロジフルオロメタン( $\text{CHClF}_2$ 、以下「HCFC22」という)等の単一成分からなる冷媒が用いられてきた。

しかし近年になって、前記の CFC12 等クロロフルオロカーボン類(以下「CFC」という)は、成層圏のオゾン層破壊性が問題とされ、生産が中止されるに至った。

そこで、CFC12 代替冷媒として、例えばハイドロクロロフルオロカーボン類(以下「HCFC」という)、ハイドロフルオロカーボン類(以下「HFC」という)、ハイドロカーボン類(以下「HC」という)、フルオロカーボン類(以下「FC」という)等 CFC 以外の各種冷媒成分を混合した混合冷媒が開発されている。

[0003]

また、前記の HCFC22 等の HCFC も、CFC に比べればオゾン破壊係数は小さいものの、使用量が増大する可能性が高いので将来に向けて国際的な総量規制が行われ、2020 年には原則全廃が決定されている。

特に前記の HCFC22 は、空調機器等に広く使用されているので、その代替冷媒の開発は重要な課題となっている。

この HCFC22 の代替冷媒として単一成分で HCFC22 用の機器にそのまま入れ替え使用できるものは見いだされておらず、現在のところは、数種の HFC を混合して得られる混合冷媒が有望視されている。

また、同様な観点から、HFC と HC との混合冷媒や、さらには、ハイドロフルオロエーテル類(以下「HFE」という)、フルオロエーテル類(以下「FE」という)及びフルオロヨードカーボン類(以下「FIC」という)等の使用まで範囲を広げた混合冷媒

[0001]

## [Technological Field of Invention]

It regards manufacturing method of mixed coolant where this invention, mixing coolant component of multiple kinds simply inside tank, and inside gas cylinder is efficient in short time, can produce mixed coolant of uniform composition.

[0002]

## [Prior Art]

Until recently, coolant which consists of [kurorofufuruorometan] (Below  $\text{CHClF}_2$ ), "HCFC 22" with you call) or other single component was used mainly as coolant which is used for refrigerator and air conditioning facility etc, the dichlorodifluoromethane Tang (Below  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ), "CFC12" with you call) and.

But being recent years, as for [kurorofuruorokaabon] (Below "CFC" with you call) such as aforementioned CFC12, ozone layer destruction characteristic of stratosphere made problem, production being discontinued reached point of.

Then, for example [haidorokurorofuruorokaabon] (Below "HCFC" with you call), [haidorofuruorokaabon] (Below "HFC" with you call), hydrocarbons (Below "HC" with you call), mixed coolant which such as fluorocarbon (Below "FC" with you call) various coolant component other than CFC mixes is developed as CFC12 replacement coolant.

[0003]

In addition, if you compare also aforementioned HCFC 22 or other HCFC, to the CFC, because as for ozone depletion potential although it is small, possibility which amount used increases is high, international total weight regulation is done destined for the Susumu coming, principle complete elimination is decided in 2020.

Especially because aforementioned HCFC 22 is widely used for the air conditioner etc, development of replacement coolant has become important problem.

It replaces to equipment for HCFC 22 that way with single component and as replacement coolant of this HCFC 22, those which can be used without being discovered, at present, mixing HFC of several kinds, are considered that mixed coolant which is acquired is promising.

In addition, from similar viewpoint, mixed coolant of HFC and the HC and, furthermore, [haidorofuruoroeteru] (Below "HFE" with you call), fluoro ethers (Below "FE" with you call) and also examination of mixed coolant which expands range is advanced to fluoro iodo carbon (Below "FIC" with

の検討も進められている。

【0004】

これらの混合冷媒は、いずれも単一組成で全ての冷媒用途に対応できるものではなく、用途や対象機器に応じて物性や性能を調整するために、2成分又は3成分以上を、さまざまな割合で組合わせた多種類の混合冷媒が用いられるようになってきている。

そこで、これら多種多様の混合冷媒を需要に即応して簡単かつ安価な設備で随時に製造できる製造方法が求められる。

【0005】

従来の混合冷媒の製造方法としては、1 所定の成分を気相で混合し、混合ガスを加圧・冷却して液化し容器に充填する方法、2 所定の成分を液状で容器に導入し、均一組成となるまで静置する方法、3 所定の成分を液状で容器に導入し、ポンプ循環方式により循環し攪拌する方法、4 所定の成分を液状で攪拌機付きの容器に導入し攪拌機を用いて内容物を攪拌する方法、等がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、前記の従来の混合冷媒の製造方法には、いずれも問題があった。

すなわち、1 の気相混合方法は、各冷媒成分を一旦ガス化して混合し、再度加圧・冷却するので、大規模な設備と莫大なエネルギー経費を要し実用的でない。

2 の静置混合方法は、設備は簡単なものの混合成分の組合わせによっては均一な混合に長時間を要し、需要に即応することができない。

3 のポンプ循環法、4 の攪拌法はいずれも短時間に製造することができるが、ポンプ又は攪拌機、及び密封手段を含む付帯設備を要するため設備が複雑高価となり、例えば試作冷媒の製造や冷凍機器の設置現場で冷媒タンクやポンプを用いて混合冷媒を製造する等の多品種少量生産的な製造には対応が困難であった。

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、従ってその目的は、複数種類

you call ) or other uses.

【0004】

These mixed coolant are not something which in each case can correspond to the all coolant application with single composition , in order to adjust property and performance according to application and object equipment , it can use mixed coolant of the multiple kinds which combines 2 component or 3 components or more , at various ratios, it hasgroaned.

Then, it can seek manufacturing method which conforming to demand , can produce mixed coolant of these diverse on occasion with simplicity and inexpensive facility .

【0005】

As manufacturing method of conventional mixed coolant , method of mixing 1 predetermined component with the gas phase , it pressurizes & cooling mixed gas and liquefaction doing andbeing filled in canister . Until it introduces 2 predetermined component into canister with liquid state , becomes the uniform composition standing method of doing. Method of introducing 3 predetermined component into canister with liquid state ,circulating due to pump circulation system and agitating. 4 predetermined component are introduced into canister of mixer-equipped with liquid state andmethod contents being agitated making use of mixer . Such as it is.

【0006】

[Problems to be Solved by the Invention]

But, in each case was a problem in manufacturing method of aforementioned conventional mixed coolant .

gasification doing each coolant component once, to mix gas phase mixing method of namely, 1,because for second time it pressurizes & cools, it requires the large scale facility and enormous energy expense and it is not a practical .

As for standing mixing method of 2, as for facility with combination of blended components of simple ones it requires lengthy in uniform mixing , it is not possible to conform to demand .

pump circulation method of 3, in each case can produce stirring method of 4 in the short time , but in order to require attached facility which includes pump or mixer , and sealing up means facility became complicated expensive , with installation site of production and freezer of for example trialmanufacture coolant correspondence was difficult in or other variety small lot production productionwhich produces mixed coolant making use of coolant tank and gas cylinder .

As for this invention, being something which can be made in order to solveabove-mentioned problem , therefore objective ,

の冷媒成分を例えばタンク内やボンベ内で簡単に混合して短時間内に均一組成の混合冷媒を得ることができる混合冷媒の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

前記の課題を解決するために本発明は請求項 1 において、2 種以上の冷媒成分を液状で容器内に順次に導入して混合冷媒を製造するに際して、冷媒成分(群)の導入順序を、後から導入しようとする冷媒成分(群)の液比重が容器内にすでに導入済みの冷媒成分(群)の液比重より導入温度において低くなるように選択し、後から導入しようとする冷媒成分(群)の液比重と容器内にすでに導入済みの冷媒成分(群)の液比重との比重差を 0.01 以上とし、かつ後から導入しようとする冷媒成分(群)を導入済み冷媒成分(群)の液相の内部に導入する混合冷媒の製造方法を提供する。

ここで冷媒成分(群)とは、1 種の冷媒成分、又は 2 種以上の冷媒成分からなる混合物を意味する。

前記の冷媒成分(群)は、HCFC(ハイドロクロロフルオロカーボン類)、HFC(ハイドロフルオロカーボン類)、HC(ハイドロカーボン類)、FC(フルオロカーボン類)、HFE(ハイドロフルオロエーテル類)、FE(フルオロエーテル類)及び FIC(フルオロヨードカーボン類)からなる群から選ばれた 1 種以上であることが好ましい。

【0008】

また本発明は請求項 3 において、ジフルオロメタン(以下「HFC32」と記す)、1,1,1-トリフルオロエタン(以下「HFC143a」と記す)及びペンタフルオロエタン(以下「HFC125」と記す)の群から選ばれた何れか 2 種の冷媒成分と 1,1,1,2-テトラフルオロエタン(以下「HFC134a」と記す)とを液状で容器内に順次に導入して 3 種の冷媒成分からなる混合冷媒を製造するに際して、冷媒成分の導入順序を、初期に導入する 2 種の冷媒成分については後から導入しようとする冷媒成分の液比重が容器内にすでに導入済みの冷媒成分の液比重より導入温度において低くなるように選択し、続いて導入する最後の 1 種の冷媒成分についてはその蒸気圧が、容器内に導入済みの冷媒

mixing coolant component of multiple kinds simply inside for example tank , and inside gas cylinder is to offer manufacturing method of mixed coolant which can acquire mixed coolant of uniform composition into short time .

【0007】

[Means to Solve the Problems ]

In order to solve aforementioned problem this invention coolant component of 2 kinds or more with liquid state introducing into sequential into container in the Claim 1 , when it produces mixed coolant , introduction sequence of coolant component (Group), In order liquid ratio of coolant component (Group) which it tries to introduce from after heavy inside canister low to become already in from liquid ratio heavy introduction temperature of coolant component (Group) of introduction being completed the liquid ratio of coolant component (Group) which it tries it will select, to introduce from after heavy and liquid ratio heavy density difference of coolant component (Group) of the introduction being completed is designated as 0.01 or more already inside canister , At same time coolant component (Group) which it tries to introduce from after manufacturing method of mixed coolant which is introduced into interior of liquid phase of introduction being completed coolant component (Group) is offered.

coolant component (Group) with, blend which consists of coolant component , of 1 kind or coolant component of 2 kinds or more is meant here.

As for aforementioned coolant component (Group), HCFC ( [haidorokurofufuorokaabon ] ), HFC ( [haidorofufuorokaabon ] ), the HC (hydrocarbons ) , FC (fluorocarbon ) , HFE ( [haidorofufuoroeteru ] ), FE (fluoro ethers ) and it is desirable to be a one kind or more which is chosen from group which consists of the FIC (fluoro iodo carbon ) .

【0008】

In addition this invention difluoromethane (Below "HFC32 " with you inscribe. ) , 1, 1 and 1 -trifluoroethane (Below "HFC 143a " with you inscribe. ) and either which is chosen from group of pentafluoroethane (Below "HFC 125 " with you inscribe. ) coolant component of 2 kinds and 1, 1, 1 and 2 -tetrafluoroethane (Below "HFC134a " with you inscribe. ) with liquid state introducing into the sequential into canister in Claim 3 , when it produces mixed coolant which consists of coolant component of 3 kinds , introduction sequence of coolant component , In order liquid ratio of coolant component which it tries to introduce from after concerning coolant component of 2 kinds which are introduced into initial stage heavy inside canister low to become already in from liquid ratio heavy introduction temperature of coolant

成分群の液相の蒸気圧より導入温度において高くなるように選択し、かつ後から導入しようとする冷媒成分を導入済み冷媒成分(群)の液相の内部に導入する混合冷媒の製造方法を提供する。

【0009】

前記の冷媒成分(群)は、容器の底部又は底部近傍に導入することが好ましい。

また前記の冷媒成分(群)は、2以上の開口又は多孔体細孔から容器内に導入することが好ましい。

冷媒成分(群)の導入時及び/又は導入後には、容器内の前記液相を、ポンプ循環又は攪拌機を用いて攪拌することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の請求項1に係わる実施の形態を図面を用いて説明する。

図1(a)(b)は本発明の一実施形態を示している。

図1(a)において、符号10は耐圧密閉容器(以下、単に「容器」という)である。

この容器10は、容器本体11の底部12を貫通して送液管13が挿入され、この送液管13の容器本体内端末は、底部12近傍に配置された導入部14に接続されている。

送液管13の容器外端末は、弁16を介して図示しない冷媒成分貯槽に接続されている。

【0011】

前記の導入部14は、内部が空洞とされた円盤状多孔体からなり、図1(b)に示すように、その下面は送液管13に接続され、上面は多数の細孔15…によって容器本体11内に開口している。

【0012】

製品となる混合冷媒を製造するに際しては、この容器10に、混合すべき2群以上の冷媒成分

component of introduction being completed to select, continuously concerning coolant component of last 1 kind which is introduced vapor pressure, In order to become high inside canister from vapor pressure of liquid phase of coolant component group of introduction being completed in introduction temperature, coolant component which at same time it tries it will select, to introduce from after manufacturing method of mixed coolant which is introduced into interior of liquid phase of introduction being completed coolant component (Group) is offered.

[0009]

As for aforementioned coolant component (Group), it is desirable to introduce into bottom or bottom vicinity of canister.

In addition as for aforementioned coolant component (Group), it is desirable from aperture or porous article pore of 2 or more to introduce into canister.

When introducing coolant component (Group), it can agitate after and/or introducing aforementioned liquid phase inside canister, making use of pump circulation or mixer.

[0010]

[Embodiment of the Invention]

Below, embodiment which relates to Claim 1 of this invention is explained making use of drawing.

Figure 1 (a) (b) has shown one embodiment of this invention.

In Figure 1 (a), symbol 10 is pressure resistant sealed container (Below, simply "vessel" with you call).

As for this canister 10, penetrating bottom 12 of canister main body 11, liquid transport tube 13 is inserted, canister main body inside edge end of this liquid transport tube 13 is connected to inlet part 14 which is arranged in bottom vicinity.

canister outside edge end of liquid transport tube 13, through valve 16, is connected to unshown coolant component storage tank.

[0011]

Aforementioned inlet part 14 consists of disk shape porous article where interior makes cavity, as shown in Figure 1 (b), bottom surface is connected by the liquid transport tube 13, top with multiple pore 15\* aperture has made inside canister main body 11.

[0012]

When mixed coolant which becomes product is produced, following to the order which explains coolant component



(群)(以下、単に「冷媒成分」という)を、以下に説明する順序に従って、弁 16、送液管 13、導入部 14 を通して液状で順次に導入する。

このとき、容器内は、好ましくは -100 deg C ないし 40 deg C の範囲内で、容器本体 11 内に導入された冷媒成分が液相 L を維持し得る温度に調節されている。

【0013】

導入に際してはまず、混合すべき冷媒成分の内、導入温度において最も液比重が高い冷媒成分の所定量を容器本体 11 内に導入する。

この初回の冷媒成分が導入された後には、容器の導入部 14 がこの冷媒成分の液相 L 中に浸漬されるように導入部 14 の配置が設定されている。

以下、最初に導入する冷媒成分を第一成分といい、後続して順次導入する冷媒成分を、その順に第二成分、第三成分…という。

【0014】

第一成分導入後に、第二成分の所定量を容器本体 11 内に導入する。

この第二成分は、その導入温度における液比重  $d_2$  が、容器内にすでに導入済みの第一成分の液相 L の液比重  $d_1$  より低く、液比重  $d_1$  と液比重  $d_2$  の比重差が 0.01 以上のものとされる。

つまり、導入温度において、第一成分より第二成分のほうが液比重が低くなるように冷媒成分の導入順序が選択される。

【0015】

混合すべき第三成分がある場合は、その所定量を、第一成分、第二成分と同様にして導入部 14 から容器本体 11 内に導入する。

この第三成分は、その導入温度における液比重  $d_3$  が、容器内にすでに導入済みの第一成分と第二成分との混合液相 L の比重  $d_{(1+2)}$  より低く、液比重  $d_{(1+2)}$  と液比重  $d_3$  の比重差が 0.01 以上のものとされる。

(Group) (Below, simply "coolant component " with you call ) of 2 sets or more which it should mix to this canister 10, below, it introduces into sequential with the liquid state through valve 16, liquid transport tube 13, inlet part 14.

At time of this , inside of canister preferably -100deg C or insiderange of 40 deg C, is adjusted to temperature where coolant component which is introduced into canister main body 11 can maintain liquid phase L.

[0013]

At time of introduction first, predetermined amount of coolant component whose the liquid ratio heavy is highest among coolant component which it should mix, in the introduction temperature is introduced into vessel main body 11.

After coolant component of this first time is introduced, in order for inlet part 14 of canister to be soaked in liquid phase L of this coolant component , arrangement of the inlet part 14 is set.

Below, you call coolant component which is introduced first first component , followand sequential second component , third component \* you call coolant component which is introduced, to the order.

[0014]

After first component introducing, predetermined amount of second component is introduced into the canister main body 11.

As for this second component , liquid ratio heavy  $d_{<sub>2</sub>}$  in introduction temperature , is already lower than liquid ratio heavy  $d_{<sub>1</sub>}$  of liquid phase L of first component of the introduction being completed inside canister , density difference of liquid ratio heavy  $d_{<sub>1</sub>}$  and liquid ratio heavy  $d_{<sub>2</sub>}$  makes those of 0.01 or more.

In other words, in order first component compared to second component liquid ratio heavy to become low, in introduction temperature , introduction sequence of coolant component is selected.

[0015]

Case there is a third component which it should mix, from inlet part 14 it introduces into container main body 11 predetermined amount , with as similar to first component , second component .

As for this third component , liquid ratio heavy  $d_{<sub>3</sub>}$  in introduction temperature , already is lower than density  $d_{<sub>(1+2)</sub>}$  of mixed solution phase L of first component and the second component of introduction being completed inside canister , density difference of liquid ratio heavy  $d_{<sub>(1+2)</sub>}$  and

つまり、導入温度において、容器内にすでに導入済みの冷媒成分の液相 L の液比重より第三成分の液比重のほうが低くなるように、冷媒成分の導入順序が選択される。

以下、混合すべき第四成分…がある場合も同様である。

【0016】

前記の混合冷媒の製造方法によれば、後から導入しようとする冷媒成分の比重  $d_n$  が容器内にすでに導入済みの冷媒成分の液相 L の比重  $d_m$  より導入温度において低くなるように冷媒成分の導入順序が選択され、かつ後から導入しようとする冷媒成分が容器本体の底部 12 近傍に配置された導入部 14 の多数の細孔 15…から細分化されて、容器内の導入済みの液相 L 内に導入されるので、細分化された冷媒成分は液相 L 中を上昇し、循環流を形成しながら液相 L と混合し、動力攪拌なしにも、効率よく均一な混合冷媒を形成することができる。

【0017】

この混合冷媒の製造方法は、容器本体の底部 12 近傍に導入部 14 を有する容器 10 に冷媒成分を導入順序を選択して順次に導入するだけであるので、この製造方法によれば特別な付帯設備を要せず、配合成分の数や生産規模の大小に係わらず、簡単な設備によって短時間のうちに均一な混合冷媒を容易に製造することができる。

【0018】

前記の混合冷媒の製造方法においては、冷媒成分の導入順序を前記の液比重の観点から選択した上で、容器内の導入済みの液相 L の温度、及び/又は導入しようとする冷媒成分の温度を適切に調節することによって、導入しようとする冷媒成分の蒸気圧を容器内にすでに導入済みの液相 L の蒸気圧より高くすることができる。

このような条件が付加されると、導入時ににおいて容器本体 11 内の気相 V が相対的に負圧とな

liquid ratio heavy  $d_{>3}$  make those of 0.01 or more.

In other words, in order already for liquid ratio heavy compared to third component of liquid phase L of coolant component of introduction being completed liquid ratio heavy to become low inside canister in introduction temperature, introduction sequence of the coolant component is selected.

Below, when there is a fourth component \* which it should mix, it is similar.

[0016]

According to manufacturing method of aforementioned mixed coolant, in order density  $d_{<n>}$  of coolant component which it tries to introduce from after to become low inside canister already from density  $d_{<m>}$  of liquid phase L of coolant component of introduction being completed in introduction temperature introduction sequence of coolant component is selected, At same time fractionize being done from multiple pore 15\* of inlet part 14 where coolant component which it tries to introduce from after is arranged in bottom 12 vicinity of canister main body, because it is introduced into liquid phase L of the introduction being completed inside canister, while coolant component which fractionize is done rising, in liquid phase L forming circulating fluid it can mix with liquid phase L, can form uniform mixing coolant efficiently even in power unstirred.

[0017]

Because manufacturing method of this mixed coolant, selecting introduction sequence, introduces the coolant component to sequential just in canister 10 which possesses inlet part 14 in the bottom 12 vicinity of canister main body, according to this manufacturing method it cannot require the special attached facility, without relating to quantity of mixed in component and size of manufacturing scale, with simple facility it can produce uniform mixing coolant easily among the short time.

[0018]

Regarding manufacturing method of aforementioned mixed coolant, after selecting the introduction sequence of coolant component from aforementioned liquid ratio heavy viewpoint, by the fact that temperature of coolant component which temperature, and/or of liquid phase L of the introduction being completed inside canister it tries to introduce is adjusted appropriately, vapor pressure of coolant component which it tries to introduce can be made higher than vapor pressure of liquid phase L of introduction being completed already inside canister.

When condition a this way is added, because gas phase V inside the canister main body 11 becomes suction in relative

るので、冷媒成分の導入に際してギアポンプ等による圧入を要せずに、蒸気圧差のみによる導入が可能となり、電力エネルギーを節減することができる。

【0019】

次に本発明の請求項 1 の混合冷媒の製造方法をさらに詳しく説明する。

本発明において、冷媒成分としては、HCFC、HFC、HC、FC、HFE、FE 及び FIC からなる群から選ばれたものを用いることが好ましい。

【0020】

ここで、HCFC の具体例としては、例えば一般名で HCFC22( $\text{CHClF}_2$ )、HCFC123( $\text{CHCl}_2\text{CF}_3$ )、HCFC124( $\text{CHClFCF}_3$ )、HCFC141b( $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ )、HCFC142b( $\text{CH}_3\text{CClF}_2$ )、HCFC225ca( $\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ )、HCFC225cb( $\text{CHClFCF}_2\text{CClF}_2$ )等を挙げることができる。

【0021】

HFC の具体例としては、例えば一般名で HFC23( $\text{CHF}_3$ )、HFC32( $\text{CH}_2\text{F}_2$ )、HFC41( $\text{CH}_3\text{F}$ )、HFC134( $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$ )、HFC134a( $\text{CH}_2\text{FCF}_3$ )、HFC143a( $\text{CH}_3\text{CF}_3$ )、HFC125( $\text{CHF}_2\text{CF}_3$ )、HFC161( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ )、HFC227ea( $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ )、HFC227ca( $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ )、HFC236ca( $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ )、HFC236cb( $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}_3$ )、HFC236ea( $\text{CHF}_2\text{CHFCF}_3$ )、HFC236fa( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ )、HFC245ca( $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CHF}_2$ )、HFC245fa( $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ )、HFC245cb( $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ )、HFC254cb( $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$ )等を挙げることができる。

【0022】

HC の具体例としては、例えば一般名

As embodiment of HC, HC 170 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), HC 290 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), HC 600

in when introducing, without requiring pressure injection with such as gear pump at time of introduction of coolant component, introduction becomes possible with only vapor pressure difference, the electric power energy conservation is possible.

【0019】

manufacturing method of mixed coolant of Claim 1 of this invention is explained furthermore next in detail.

Regarding to this invention, it is desirable to use those which are chosen from group which consists of HCFC, HFC, HC, FC, HFE, FE and FIC as coolant component.

【0020】

Here, HCFC 22 ( $\text{CHClF}_2$ ), HCFC 123 ( $\text{CHCl}_2\text{CF}_3$ ), HCFC 124 ( $\text{CHClFCF}_3$ ), HCFC 141b ( $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ ), the HCFC 142b ( $\text{CH}_3\text{CClF}_2$ ), HCFC 225ca ( $\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), HCFC 225cb ( $\text{CHClFCF}_2\text{CClF}_2$ ) etc can be listed with for example generic name as embodiment of HCFC.

【0021】

As embodiment of HFC, HFC 23 ( $\text{CHF}_3$ ), HFC 32 ( $\text{CH}_2\text{F}_2$ ), HFC 41 ( $\text{CH}_3\text{F}$ ), HFC 134 ( $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$ ), HFC 134a ( $\text{CH}_2\text{FCF}_3$ ), HFC 143a ( $\text{CH}_3\text{CF}_3$ ), HFC 125 ( $\text{CHF}_2\text{CF}_3$ ), HFC 161 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ ), HFC 227ea ( $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$ ), HFC 227ca ( $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), HFC 236ca ( $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ), HFC 236cb ( $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}_3$ ), HFC 236ea ( $\text{CHF}_2\text{CHFCF}_3$ ), HFC 236fa ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ ), HFC 245ca ( $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CHF}_2$ ), HFC 245fa ( $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ ), HFC 245cb ( $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$ ), HFC 254cb ( $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$ ) etc can be listed with for example generic name.

【0022】

で HC170(CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>), HC290(CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>), HC600(CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>), HC600a((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> CHC H<sub>3</sub>), HC601(CH<sub>3</sub> C H<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>), HC601a((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> CH CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>), HC601b((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> C), HC-C270(環状-CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> -), HC1270(C H<sub>3</sub> CH=CH<sub>2</sub>)等を挙げることができる。

## 【0023】

FC の具体例としては、例えば一般名で FC218(CF<sub>3</sub> CF<sub>2</sub> CF<sub>3</sub>), FC-C318(環状-CF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> -)等を挙げることができる。

## 【0024】

HFE の具体例としては、例えば一般名で HFE134(CHF<sub>2</sub> OCHF<sub>2</sub>), HFE143a(CH<sub>3</sub> OCF<sub>3</sub>), HFE125(CHF<sub>2</sub> OC F<sub>3</sub>), HFE227ca2(CHF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> OCF<sub>3</sub>), HFE245cb2(CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub> OCF<sub>3</sub>), HFE-C318(環状-CF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> CF<sub>2</sub> OCF<sub>2</sub> -)等を挙げることができる。

## 【0025】

FE の具体例としては、例えば一般名で FE116(C F<sub>3</sub> OCF<sub>3</sub>)等を挙げることができる。

また FIC の具体例としては、例えば一般名で FIC131I(CF<sub>3</sub> I), FIC1151I(CF<sub>3</sub> CF<sub>2</sub> I)等を挙げることができる。

## 【0026】

本発明の請求項 1 の混合冷媒の製造方法は、好ましくは前記の冷媒成分のいずれか 2 種以上を混合する際に適用される。

この混合は、必ずしも 1 種ずつを順次に行わなくてもよく、2 種以上の冷媒成分がすでに混合された混合物を一冷媒成分(群)として混合に使用することもできる。

## 【0027】

(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), HC 600a (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), HC 601 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), HC 601a (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), HC 601b (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), HC -C270 (cyclic -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), HC 1270 (CH<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>) etc can be listed with for example generic name .

## 【0023】

As embodiment of FC, FC218 (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), FC-C318 (cyclic -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-) etc can belisted with for example generic name .

## 【0024】

As embodiment of HFE , HFE 134 (CHF<sub>2</sub>OCHF<sub>2</sub>), HFE 143a (CH<sub>3</sub>OCF<sub>3</sub>), HFE 125 (CHF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>), HFE 227ca2 (CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>), HFE 245cb2 (CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>), HFE -C318 (cyclic -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>-) etc can be listed with the for example generic name .

## 【0025】

As embodiment of FE, FE116 (CF<sub>3</sub>OCF<sub>3</sub>) etc can be listed with the for example generic name .

In addition FIC131I (CF<sub>3</sub>I), FIC1151I (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>I) etc can be listed with the for example generic name as embodiment of FIC.

## 【0026】

manufacturing method of mixed coolant of Claim 1 of this invention is applied, whenmixing any 2 kinds or more of preferably aforementioned coolant component .

It is not necessary for this mixture always 1 kind at a time in the sequential to do, it can also use for mixture one coolant component (Group) as with the blend where coolant component of 2 kinds or more is already mixed.

## 【0027】

前記の各種冷媒成分は、飽和蒸気圧下の物性として、それぞれが温度に依存する特有の液比重を有している。

一般に、これらの液比重は高温度になるほど低下する傾向を示し、混合冷媒についても同様である。

前記の代表的な冷媒成分の、25 deg C における飽和蒸気圧下の液比重(kg/l、以下同じ)及び蒸気圧(bar、以下同じ)を表 1 に示す。

【0028】

【表 1】

Aforementioned various coolant component have had peculiar liquid ratio heavy eachone depends on temperature as property under saturation vapor pressure .

Generally, these liquid ratio heavy extent which becomes high temperature show tendency which decreases, it is similar concerning mixed coolant .

liquid ratio under saturation vapor pressure in, 25 deg C of aforementioned representative coolant component heavy (Same below kg/l , ) and vapor pressure (Same below bar , ) is shown in Table 1 .

【0028】

[Table 1 ]

冷媒成分	液比重 (K g / l )	蒸気圧 ( b a r )
HCFC 1 2 4	1 . 3 5 6	3 . 8 2
HCFC 2 2	1 . 1 9 1	1 0 . 4 4
HCFC 1 4 2 b	1 . 1 1 0	3 . 3 8
HFC 1 3 4 a	1 . 2 0 6	6 . 6 5
HFC 1 2 5	1 . 1 9 0	1 3 . 7 7
HFC 3 2	0 . 9 6 1	1 6 . 9 1
HFC 1 4 3 a	0 . 9 3 1	1 2 . 6 1
HFC 1 5 2 a	0 . 8 9 9	5 . 9 6
HFC 2 2 7 e a	1 . 3 8 7	4 . 5 7
HC 6 0 0	0 . 5 7 3	2 . 4 4
HC 6 0 0 a	0 . 5 5 1	3 . 5 0
HC 2 9 0	0 . 4 9 2	9 . 5 2
FC 2 1 8	1 . 3 2 3	8 . 8 0
HFE 1 3 4	1 . 3 7 1	2 . 1 0

【0029】

本発明によって、例えば前記表 1 に記載された任意の 3 種類の単一冷媒成分をそれぞれ所定割合で含む混合冷媒を例えば 25 deg C において製造する場合であれば、最初に最も液比重が高い冷媒成分の所定量を第一成分として容器 1

【0029】

When with this invention , it produces mixed coolant which includes single coolant component of 3 kinds of option which is stated in for example aforementioned Table 1 respectively with specified proportion in for example 25deg C, if is, it introduces into canister 10 with predetermined amount of

0に導入する。

次に、第一成分と混合して得られる混合物の液比重が、残りの一成分(第三成分)の液比重より高くなるような冷媒成分を第二成分として選択してその所定量を容器に導入する。

そして最後に残りの冷媒成分を第三成分として容器に導入すればよい。

従って、第二成分それ自体は、必ずしも第三成分より液比重が高いことを要しない。

#### 【0030】

前記の混合順序の決定に関して、以下に具体例によって説明する。

また、この際、蒸気圧差のみによる導入の可能性についても言及する。

これらの具体例は、いかなる観点からも本発明を限定するものではない。

#### 【0031】

(具体例1) 25 deg Cにおいて、HFC134a、HFC125及びHFC32の3種類の冷媒成分をそれぞれ所定の重量割合で順次に混合して3成分混合冷媒を製造する場合。

最も液比重が高いHFC134aを第一成分として選択するが、第二成分及び第三成分を決定するに際しては、第一成分HFC134aと混合して得られる混合物の液比重を、HFC125及びHFC32のそれぞれについて知る必要がある。

HFC134aとHFC32との混合割合別の液比重と蒸気圧とを表2に、またHFC134aとHFC125との混合割合別の液比重と蒸気圧とを表3に示す。

#### 【0032】

#### 【表2】

coolant component whose liquid ratio heavy is highest first as first component .

Next, mixing with first component , liquid ratio of blend which is acquired heavy, liquid ratio of remaining one component (third component ) heavy compared to, selecting kind of coolant component which becomes high as second component , it introduces predetermined amount into canister .

If and lastly it should have introduced into canister with the remaining coolant component as third component .

Therefore, that itself of second component does not require fact that always liquid ratio heavy is higher than third component .

#### 【0030】

In regard to decision of aforementioned mixing order , below you explain with embodiment .

In addition, at time of this , with only vapor pressure difference concerning possibility of introduction it refers.

These embodiment are not something which limits this invention from every viewpoint .

#### 【0031】

(embodiment 1 ) In 25 deg C, mixing coolant component of 3 kinds of HFC134a , HFC 125 and HFC32 to sequential with respective predetermined weight proportion , when it produces 3 component mixed coolant .

It selects HFC134a whose liquid ratio heavy is highest as first component , but when second component and third component are decided, mixing with first component HFC134a , it is necessary to know liquid ratio heavy, HFC 125 and HFC32 of the blend which is acquired concerning respectively.

liquid ratio classified by mixture fraction of HFC134a and HFC32 heavy and the vapor pressure in Table 2 , in addition liquid ratio classified by mixture fraction of the HFC134a and HFC 125 heavy and vapor pressure is shown in Table 3 .

#### 【0032】

#### 【Table 2】

HFC134a/HFC32	液比重 (Kg/l)	蒸気圧 (bar)
100/0	1.206	6.65
95/5	1.192	7.51
75/25	1.135	10.46
50/50	1.071	13.25
25/75	1.014	15.37
5/95	0.973	16.73
0/100	0.961	16.91

【表 3】

[Table 3]

HFC134a/HFC125	液比重 (Kg/l)	蒸気圧 (bar)
100/0	1.206	6.65
95/5	1.207	7.00
75/25	1.208	8.41
50/50	1.206	10.15
25/75	1.199	11.91
5/95	1.190	13.41
0/100	1.190	13.77

## 【0033】

前記の表 2 及び表 3 から、HFC32 の混合割合が 5 重量%より大となる領域では、実質的に HFC134a/HFC32 混合物の液比重が HFC125 単独の液比重(1.190)より低くなる。

一方、HFC134a/HFC125 混合物の場合は、混合割合の全領域において HFC32 単独の液比重(0.961)より混合物の液比重が高くなる。

従って本発明によれば、HFC125 を第二成分とし、HFC32 を第三成分とするように混合順序を

## 【0033】

From aforementioned Table 2 and Table 3, with region where mixture fraction of the HFC32 becomes with larger than 5 weight %, substantially liquid ratio of the HFC134a/HFC32 blend heavy liquid ratio of HFC 125 alone heavy (1.190) becomes lower.

On one hand, in case of HFC134a/HFC 125 blend, liquid ratio of liquid ratio heavy (0.961) compared to blend of HFC32 alone heavy becomes high in entire region of the mixture fraction.

Therefore according to this invention, HFC 125 is designated as the second component, in order to designate HFC32 as

選定するべきである。

[0034]

このときの蒸気圧についてみると、表 2 及び表 3 から、HFC134a/HFC125 混合物は、混合割合の全域にわたってその蒸気圧が、HFC125 の蒸気圧(13.77bar )より低く、かつ HFC32 の蒸気圧(16.91bar )より低くなっている。

従って、容器内に第一成分である HFC134a を導入する際にはギアポンプ等による圧入が必要であるが、第二成分 HFC125 及び第三成分 HFC32 をこの順に導入するに際しては、容器内が常に相対的に負圧となっているので、この負圧によって、ポンプ電力等のエネルギーを消費することなく、また 25 deg C の一定温度で、第二成分及び第三成分を容器内に導入することができる利点がある。

[0035]

(具体例 2) 25 deg C において、HFC134a と、予め製造された HFC125/HFC32 混合物とを混合し、所定の混合割合の 3 成分混合冷媒を製造する場合。

この場合は、HFC134a の液比重と HFC125/HFC32 混合物の液比重とを比較して第一成分を決定する必要がある。

表 4 に、各種混合割合の HFC125/HFC32 混合物の液比重と蒸気圧、及び HFC134a 単独の液比重と蒸気圧を示す。

[0036]

[表 4]

HFC125/HFC32	液比重 (Kg/l)	蒸気圧 (bar)
100/0	1.190	13.77
75/25	1.123	15.81
50/50	1.065	16.64
25/75	1.012	16.96
0/100	0.961	16.91
HFC134a	1.206	6.65

[0037]

third component , it is good to select mixing order .

[0034]

When it tries being attached to vapor pressure at time of this ,from Table 2 and Table 3 , as for HFC134a /HFC125blend , vapor pressure , vapor pressure of HFC 125 (13.77 bar )has become lower, at same time vapor pressure of HFC32 (16.91 bar ) lower over entire area of mixture fraction .

Therefore, when introducing HFC134a which is a first component inside the canister is necessary pressure injection with such as gear pump , but when second component HFC125 and third component HFC32 are introduced into this order, because inside of the canister has become suction in normally relative , with this suction , without consuming pump electric power or other energy , in addition with constant temperature of 25 deg C, There is a benefit which can introduce second component and third component into the canister .

[0035]

(embodiment 2 ) In 25 deg C, when HFC134a and, mixes HFC 125/HFC32 blend which is produced beforehand, produces 3 component mixed coolant of predetermined mixture fraction .

In case of this , liquid ratio of HFC134a comparing heavy and liquid ratio heavy of HFC 125/HFC32 blend , it is necessary to decide first component .

In Table 4 , liquid ratio of HFC 125/HFC32 blend of various mixture fraction heavy and the liquid ratio of vapor pressure , and HFC134a alone heavy and vapor pressure is shown.

[0036]

[Table 4]

[0037]



表4から明らかなように、この組合わせにおいては、HFC125/HFC32 混合物の混合割合の全域において、その液比重が HFC134a より低い。

従って HFC134a を第一成分とすべきことがわかる。

また、この順序で導入する場合には、HFC125/HFC32 混合物の蒸気圧が混合割合の全域において HFC134a の蒸気圧より高いため、容器内が相対的に負圧となり、エネルギーを消費することなく蒸気圧差のみによってこの混合物を容器内に導入することが可能になる。

【0038】

(具体例3) 25 deg Cにおいて、FC218、HCFC22 及び HC290 の3種類の冷媒成分をそれぞれ所定の重量割合で順次に混合して3成分混合冷媒を製造する場合。

最も液比重が高い FC218 を第一成分として選択するが、第二成分及び第三成分を決定するに際しては、第一成分 FC218 と混合して得られる混合物の液比重を、HCFC22 及び HC290 のそれぞれについて知る必要がある。

FC218 と HC290 との混合割合別の液比重と蒸気圧とを表5に、また FC218 と HCFC22 との混合割合別の液比重と蒸気圧とを表6に示す。

【0039】

【表5】

FC218/HC290	液比重 (Kg/l)	蒸気圧 (bar)
100/0	1.323	8.80
95/5	1.174	9.21
75/25	0.920	9.76
50/50	0.717	9.77
25/75	0.585	9.65
5/95	0.510	9.54
0/100	0.492	9.52

【表6】

As been clear from Table 4, the, liquid ratio heavy is lower than HFC134a in entire area of mixture fraction of HFC 125/HFC32 blend at time of this combining.

Therefore it understands that it should designate HFC134a as the first component.

In addition, when it introduces with this order, because vapor pressure of HFC 125/HFC32 blend it is higher than vapor pressure of HFC134a in entire area of the mixture fraction, inside of canister becomes suction in relative, it becomes possible to introduce this blend into canister with only for vapor pressure difference without consuming energy.

[0038]

(embodiment 3) In 25 deg C, mixing coolant component of 3 kinds of FC218, HCFC 22 and HC 290 to sequential with respective predetermined weight proportion, when it produces 3 component mixed coolant.

It selects FC218 whose liquid ratio heavy is highest as first component, but when second component and third component are decided, mixing with first component FC218, it is necessary to know liquid ratio heavy, HCFC 22 and HC 290 of the blend which is acquired concerning respectively.

liquid ratio classified by mixture fraction of FC218 and HC 290 heavy and the vapor pressure in Table 5, in addition liquid ratio classified by mixture fraction of the FC218 and HCFC 22 heavy and vapor pressure is shown in Table 6.

[0039]

[Table 5]

[Table 6]

FC218/HCFC22	液比重 (Kg/l)	蒸気圧 (bar)
100/0	1.323	8.80
95/5	1.310	9.75
75/25	1.272	11.74
50/50	1.257	12.18
25/75	1.228	11.73
5/95	1.199	10.77
0/100	1.191	10.44

## 【0040】

前記の表 5 及び表 6 から、実質的に FC218/HC290 の重量割合で HC290 の割合が約 95/5 より大となる領域では、混合物の液比重が HCFC22 単独の液比重(1.191)より低くなり、一方、FC218/HCFC22 の場合は、混合割合の全領域において HC290 単独の液比重(0.492)より混合物の液比重が高くなるので、HCFC22 を第二成分とし、HC290 を第三成分とするように混合順序を選定するべきである。

## 【0041】

また、表 5 及び表 6 から、FC218/HCFC22 の混合物は、混合割合によってはその蒸気圧が第二成分 HCFC22 の蒸気圧(10.44bar)より高い場合があり、また第三成分 HC290 の蒸気圧(9.52bar)よりほとんどの混合割合において高く、これらの領域では容器内が相対的に正圧となるので、第一成分に加えて第二成分及び/又は第三成分もギアポンプ等によって容器に圧入するか、又は系を部分的に昇温又は冷却して蒸気圧差によって導入するか、又はそれらの組合せによって導入する必要がある。

## 【0042】

第三成分 HC290 を蒸気圧差によって導入する場合、例えばその温度を 35 deg C に昇温しても蒸気圧は 12.2bar であって、混合割合によっては FC218/HCFC22 混合物に対して十分な正の蒸気圧差が得られない場合がある。

また、蒸気圧差を得るために FC218/HCFC22 混合物を冷却することも考えられる。

## 【0040】

From aforementioned Table 5 and Table 6, substantially ratio of HC 290 with region which becomes with large, liquid ratio of blend heavy the liquid ratio of HCFC 22 alone heavy (1.191) to become lower than approximately 95/5 with weight proportion of FC218/HC 290, on one hand, in case of FC218/HCFC 22, because liquid ratio of liquid ratio heavy (0.492) compared to blend of HC 290 alone heavy becomes high in entire region of mixture fraction, HCFC 22 is designated as second component, In order to designate HC 290 as third component, it is good to select the mixing order.

## 【0041】

In addition, from Table 5 and Table 6, as for blend of FC218/HCFC 22, with the mixture fraction vapor pressure of second component HCFC 22 (10.44 bar) to be times when it is higher, to be high in addition vapor pressure of third component HC 290 (9.52 bar) from in most mixture fraction, because with these region inside of canister becomes the positive pressure in relative, pressure injection it designates also second component and/or third component as canister with such as gear pump in addition to first component?, Or partially temperature rise or cooling system, it introduces with vapor pressure difference, or it is necessary to introduce with those combinations.

## 【0042】

When third component HC 290 is introduced with vapor pressure difference, temperature rise designating the temperature of for example as 35 deg C, vapor pressure with 12.2 bar, with the mixture fraction are times when sufficient positive vapor pressure difference is not acquired vis-a-vis FC218/HCFC 22 blend.

In addition, it is thought that FC218/HCFC 22 blend is cooled in order to obtain vapor pressure difference.

混合物を 20 deg C に冷却した場合の液比重と蒸気圧を表 7 に示す。

【0043】

【表 7】

liquid ratio when blend was cooled in 20 deg C heavy and vapor pressure is shown in Table 7.

【0043】

[Table 7]

FC218/HCFC22	液比重 (Kg/l)	蒸気圧 (bar)
100/0	1.351	7.66
95/5	1.338	8.52
75/25	1.297	10.29
50/50	1.280	10.67
25/75	1.249	10.26
5/95	1.219	9.40
0/100	1.210	9.10

【0044】

しかしこの場合も、混合割合によっては 25 deg C の HC290(蒸気圧 9.52bar)と 20 deg C の FC218/HCFC22 混合物との間で十分な正の蒸気圧差が得られない場合がある。

そこで、例えば FC218/HCFC22 混合物を 20 deg C に冷却し、HC290 を 35 deg C に昇温すれば、混合割合の全ての領域において第三成分 HC290 に対して容器内が相対的に負圧となり、第三成分 HC290 を動力なしに容器内に導入することができるようになる。

35 deg C における HC290 の液比重は 0.476 であるから、FC218/HCFC22 混合物との間で比重差も拡大し、混合効率が向上する結果、より速やかに混合冷媒を得ることができるようになる。

【0045】

(具体例 4) 25 deg C において、HFC134a、HFC143a 及び HFC125 の 3 種類の冷媒成分を、それぞれ所定の重量割合となるように順次に混合して 3 成分系混合冷媒を製造する場合。

最も液比重が高い HFC134a を第一成分として選択するが、第二成分及び第三成分を決定するに際しては、第一成分 HFC134a と混合して得られた混合物の液比重を、HFC143a 及び HFC125 のそれぞれについて知る必要がある。

HFC134a と HFC143a との混合割合別の液比重

【0044】

But in case of this, with mixture fraction HC 290 of 25 deg C (vapor pressure 9.52bar) with there are times when sufficient positive vapor pressure difference is not acquired between FC218/HCFC 22blend of 20 deg C.

Then, if for example FC218/HCFC 22blend is cooled in 20 deg C and HC 290 temperature rise is designated as 35 deg C, in all region of mixture fraction inside of the canister becomes suction in relative vis-a-vis third component HC 290, third component HC 290 can be introduced into canister in power none, groans.

Because liquid ratio of HC 290 in 35 deg C 0.476 is heavy, it can expand also density difference between FC218/HCFC 22blend, result where blending efficiency improves, compared to it can acquire mixed coolant rapidly, it groans.

【0045】

(embodiment 4) In 25 deg C, in order coolant component of 3 kinds of HFC134a, HFC 143a and the HFC 125, respectively to become predetermined weight proportion, mixing to sequential, when it produces 3 -component system mixed coolant.

It selects HFC134a whose liquid ratio heavy is highest as first component, but when second component and third component are decided, mixing with first component HFC134a, it is necessary to know liquid ratio heavy, HFC 143a and HFC 125 of the blend which it acquires concerning respectively.

liquid ratio classified by mixture fraction of HFC134a and

と蒸気圧とを表 8 に示す。

HFC134a と HFC125 との混合割合別の液比重と蒸気圧は、すでに前記表 3 に示してある。

HFC 143a heavy and the vapor pressure is shown in Table 8 .

liquid ratio classified by mixture fraction of HFC134a and HFC 125 heavy and the vapor pressure is shown already in aforementioned Table 3 .

[0046]

[0046]

【表 8】

[Table 8]

HFC134a/HFC143a	液比重 (Kg/l)	蒸気圧 (bar)
100/0	1.206	6.65
95/5	1.190	7.03
75/25	1.128	8.47
50/50	1.057	10.03
25/75	0.992	11.42
5/95	0.943	12.45
0/100	0.931	12.61

[0047]

前記の表 8 から、HFC143a を第二成分とするときは、混合物の組成のほぼ全域にわたってその液比重が HFC125 の液比重(1.190)より低くなる。

これに対して、表 3 から、HFC125 を第二成分とし HFC143a を第三成分とすれば、HFC134a/HFC125 混合物の組成割合の全領域において混合物の液比重が HFC143a 単独の液比重(0.931)より高いので、HFC125 を第二成分とし、HFC143a を第三成分とするように混合順序を選定すべきである。

[0047]

When from aforementioned Table 8 , designating HFC 143a as the second component , liquid ratio heavy liquid ratio of HFC 125 heavy (1. 190) becomes lowerover essentially entire region of composition of blend .

Vis-a-vis this, if from Table 3 , HFC 125 is designated as the second component and HFC 143a is designated as third component , because liquid ratio of blend heavy liquid ratio of HFC 143a alone heavy (0. 931) is higher in entire region of composition proportion of HFC134a /HFC 125blend , HFC125 is designated as second component , inorder to designate HFC 143a as third component , it is good to select the mixing order .

[0048]

このとき、蒸気圧は第一成分の HFC134a より第二成分 HFC125 のほうが高く、またこの混合物の蒸気圧は第三成分 HFC143a より全体的に低いので、第一成分を容器に導入する場合を除いてはギアポンプ等による加圧操作を要せずに蒸気圧差のみによって導入することが可能になる。

ただし、初期に混合される HFC134a/HFC125 混合物が組成割合で HFC125 が約 75 重量%以上である場合は、第三成分 HFC143a の導入に際して逆の蒸気圧差が生じるので、ギアポンプ等による加圧導入か、又は加温、冷却操作による

[0048]

At time of this , vapor pressure second component HFC 125 becomes higher than the HFC134a of first component in addition because as for vapor pressure of this blend it is lower than third component HFC 143a in entire , without requiring pressurizing operation withsuch as gear pump , excluding case where first component is introduced into canister introducing with only vapor pressure difference possible.

However, HFC134a /HFC 125blend which is mixed to initial stage being composition proportion , when HFC 125 is approximately 75 weight % or more , because vapor pressure difference of oppositeoccurs at time of introduction of third component HFC 143a, pressurizationintroduction with such

蒸気圧差導入、又はそれらの組合わせによる導入が必要になる。

HFC143a を加温すると、例えば 30 deg C では蒸気圧が 14.3bar となり、正の蒸気圧差が得られるので蒸気圧差による導入が可能になると共に、液比重も 0.91 に低下して比重差が更に拡大するので混合効率も向上する。

【0049】

(具体例 5) 25 deg C において、HFC134a、HFC 143a 及び HFC125 の 3 成分系混合冷媒を製造するに際して、HFC125 と HFC143a とが予め混合された混合物を使用する場合。

この場合の混合順序を決定する資料として、HF C143a/HFC125 混合物の各組成割合における液比重と蒸気圧、並びに HFC134a の液比重と蒸気圧を表 9 に示す。

【0050】

【表 9】

HFC125/HFC143 a	液比重 (Kg/l)	蒸気圧 (bar)
100/0	1.190	13.77
75/25	1.187	13.22
50/50	1.122	12.87
25/75	1.032	12.68
0/100	0.931	12.61
HFC134 a	1.206	6.65

【0051】

前記の表 9 から、HFC134a の液比重は HFC143a/HFC125 混合物の液比重より全領域にわたって高いので、HFC134a を第一成分とし、HFC143a/HFC125 混合物を第二成分とすればよいことがわかる。

【0052】

このとき蒸気圧は、第二成分 HFC143a/HFC125 混合物のほうが第一成分 HFC134a より組成割合の全領域にわたって高いので、第二成分 HF

as gear pump ?, or with heating and cooling operation with vapor pressure difference introduction or those combinations introduction becomes necessary.

When HFC 143a is heated, because with for example 30deg C vapor pressure is acquired 14.3 bar to become, positive vapor pressure difference, as with vapor pressure difference introduction becomes possible, liquid ratio heavy decreasing to 0.91, because density difference furthermore expands, also blending efficiency improves.

【0049】

(embodiment 5) In 25 deg C, when HFC134a, HFC 143a and HFC 125 3 -component system mixed coolant are produced, when blend where HFC 125 and HFC 143a are beforehand mixed is used.

liquid ratio in each composition proportion of HFC 143a/HFC 125 blend as material which decides the mixing order in this case, heavy and liquid ratio of vapor pressure, and HFC134a heavy and vapor pressure is shown in Table 9.

【0050】

【Table 9】

【0051】

Because from aforementioned Table 9, liquid ratio of HFC134a heavy is high over from liquid ratio heavy entire region of HFC 143a/HFC 125 blend, it designates the HFC134a as first component and should have designated HFC 143a/HFC 125 blend as second component thing you understand.

【0052】

Because at time of this vapor pressure second component HFC 143a/HFC 125 blend is high from the first component HFC134a over entire region of composition proportion, be

C143a/HFC125 混合物は蒸気圧差のみによって導入でき、第一成分の導入を除きギアポンプ等による加圧導入は不要となりエネルギー的にも有利である。

## 【0053】

(具体例 6) 25 deg C において、HFC143a と HFC125 とからなる 2 成分系混合冷媒を製造する場合。

この場合は、表 1 から、液比重がより高い HFC125 を第一成分とし、液比重がより低い HFC143a を第二成分として選択するべきである。

## 【0054】

このとき、蒸気圧は、表 1 から、第一成分 HFC125 が 13.77bar であり、第二成分 HFC143a が 12.61bar であって、逆の蒸気圧差となっており、ギアポンプ等による加圧導入か、又は加温、冷却操作による蒸気圧差導入、又はそれらの組み合わせによる導入が必要になる。

第二成分 HFC143a を加温すれば、例えば 30 deg C においては蒸気圧が 14.3bar となって正の蒸気圧差がつき、動力なしに導入できると共に、液比重も 0.91 に低下して比重差が拡大するので混合効率も向上する。

ただしこの混合冷媒は、組成割合によっては最高共沸混合物又は共沸様混合物を形成することが知られており、混合が進行するに伴って容器側の蒸気圧が冷媒成分自体の蒸気圧より低くなる方向に変動するので、より速やかな導入が可能となる。

## 【0055】

(具体例 7) 25 deg C において、HFC32 と HFC125 とからなる 2 成分系混合冷媒を製造する場合。

この場合は表 1 から、第一成分として液比重がより高い HFC125 を、第二成分として液比重がより低い HFC32 を選択するべきである。

## 【0056】

このとき、蒸気圧は、表 1 から第一成分 HFC125 が 13.77bar であり、第二成分 HFC32 が 16.91bar であって正の蒸気圧差があり、ギアポンプ等による加圧導入や加温、冷却操作による導入は

able to introduce second component HFC 143a/HFC 125 blend with only vapor pressure difference, becomes unnecessary pressurization introduction with such as gear pump and excluding introduction of first component also the energetically is profitable.

## 【0053】

(embodiment 6) In 25 deg C, when it produces 2 -component system mixed coolant where it consists of the HFC 143a and HFC 125.

In case of this, from Table 1, HFC 125 whose liquid ratio heavy is higher is designated as first component, as second component, it is good to select HFC 143a whose liquid ratio heavy is lower.

## 【0054】

At time of this, vapor pressure, from Table 1, first component HFC 125 being 13.77 bar, second component HFC 143a being 12.61 bar, has become vapor pressure difference of opposite, pressurization introduction with such as gear pump, or with heating and cooling operation with vapor pressure difference introduction or those combinations introduction becomes necessary.

If second component HFC 143a is heated, vapor pressure 14.3 bar ago regarding for example 30 deg C, positive vapor pressure difference to be attached, as it can introduce into power none, liquid ratio heavy decreasing to 0.91, because density difference expands, also blending efficiency improves.

However as for this mixed coolant, with composition proportion to be known, that maximum azeotrope or azeotrope-like blend is formed, as mixture advances, variation it makes the direction where vapor pressure of canister side becomes lower than vapor pressure of coolant component itself because, more rapid introduction becomes possible.

## 【0055】

(embodiment 7) In 25 deg C, when it produces 2 -component system mixed coolant where it consists of the HFC32 and HFC 125.

In case of this from Table 1, as first component it is good with the HFC 125 whose liquid ratio heavy is higher, as second component to select the HFC32 whose liquid ratio heavy is lower.

## 【0056】

At time of this, vapor pressure, first component HFC 125 being 13.77 bar from Table 1, second component HFC32 being 16.91 bar, is a positive vapor pressure difference, introduction is unnecessary with pressurization introduction

不要である。

ただしこの混合冷媒は組成割合によって最低共沸混合物又は共沸様混合物を形成することが知られており、混合が進行するに伴って容器側の蒸気圧が冷媒成分自体の蒸気圧より高くなる方向に変動するので、必要に応じてギアポンプ等による加圧導入や加温、冷却操作による蒸気圧差導入、又はそれらの組み合わせによる導入が必要になる。

【0057】

(具体例 8) 25 deg Cにおいて、HFC134aとHC290 とからなる 2 成分系混合冷媒を製造する場合。

この場合は表 1 から、第一成分として液比重がより高い HFC134a を、第二成分として液比重がより低い HFC290 を選択するべきである。

【0058】

このとき、蒸気圧は、表 1 から、第一成分 HFC134a が 6.65bar であり、第二成分 HFC290 が 9.52bar であって正の蒸気圧差があるので、ギアポンプ等による加圧導入や加温、冷却操作による導入は不要である。

ただしこの混合冷媒は組成割合によって最低共沸混合物を形成することが知られており、混合が進行するに伴って容器側の蒸気圧が冷媒成分自体の蒸気圧より高くなる方向に変動するので、必要に応じてギアポンプ等による加圧導入や加温、冷却操作による蒸気圧差導入、又はそれらの組み合わせによる導入が必要になる。

【0059】

(具体例 9) 25 deg Cにおいて、HC290とHC600a とからなる 2 成分系混合冷媒を製造する場合。

この場合は表 1 から、第一成分として液比重がより高いHC600aを、第二成分として液比重がより低い HC290 を選択するべきである。

【0060】

このとき、蒸気圧は、表 1 から、第一成分 HC600a が 3.5bar であり、第二成分 HC290 が 9.52bar であって正の蒸気圧差があるので、ギアポンプ等による加圧導入や加温、冷却操作による導入は不要でありエネルギー的にも有利である。

and heating with such as gear pump and cooling operation .

However as for this mixed coolant to be known, that minimum azeotrope or azeotrope-like blend is formed with composition proportion , as mixture advances, because variation it makes direction where vapor pressure of canister side becomes higher than the vapor pressure of coolant component itself , with pressurization introduction and heating with such as according to need gear pump and cooling operation with vapor pressure difference introduction or those combinations introduction becomes necessary.

【0057】

(embodiment 8 ) In 25 deg C, when it produces 2 -component system mixed coolant where it consists of the HFC134a and HC 290.

In case of this from Table 1 , as first component it is good with the HFC134a whose liquid ratio heavy is higher, as second component to select the HFC 290 whose liquid ratio heavy is lower.

【0058】

Because at time of this , vapor pressure , from Table 1 , first component HFC134a being 6.65 bar , second component HFC 290 being 9.52 bar , is a positive vapor pressure difference , introduction is unnecessary with pressurization introduction and heating with such as gear pump and cooling operation .

However as for this mixed coolant to be known, that minimum azeotrope is formed with composition proportion , as mixture advances, because variation it makes the direction where vapor pressure of canister side becomes higher than vapor pressure of coolant component itself , with pressurization introduction and heating with such as according to need gear pump and cooling operation with vapor pressure difference introduction or those combinations introduction becomes necessary.

【0059】

(embodiment 9 ) In 25 deg C, when it produces 2 -component system mixed coolant where it consists of the HC 290 and HC 600a.

In case of this from Table 1 , as first component it is good with the HC 600a whose liquid ratio heavy is higher, as second component to select the HC 290 whose liquid ratio heavy is lower.

【0060】

Because at time of this , vapor pressure , from Table 1 , first component HC 600a being 3.5 bar , second component HC 290 being 9.52 bar , is a positive vapor pressure difference , introduction being unnecessary, energetically is profitable with pressurization introduction and heating with such as gear

入は不要でありエネルギー的にも有利である。

【0061】

(具体例 10) 25 deg Cにおいて、HFC134aとHFC32 とからなる 2 成分系混合冷媒を製造する場合。

この場合は表 1 から、第一成分として液比重がより高い HFC134a を、第二成分として液比重がより低い HFC32 を選択するべきである。

【0062】

このとき蒸気圧は、表 1 から、第一成分 HFC134a が 6.65bar であり、第二成分 HFC32 が 16.91bar であって正の蒸気圧差があるので、ギアポンプ等による加圧導入や加温、冷却操作による導入は不要で蒸気圧差のみによる導入が可能となるのでエネルギー的にも有利である。

【0063】

以上例示した本発明の請求項 1 の方法において、導入温度においてすでに導入済みの液相の比重より液比重が低い冷媒成分を容器内に導入するに際しては、後から導入しようとする冷媒成分を、容器内の導入済みの液相の内部に導入することが必要である。

容器内の液相の内部に導入された冷媒成分は、液比重が低いために上昇流を生じ、これによって容器内液相が容器内を循環流動し、攪拌効果が得られ、必ずしも動力攪拌を要せずに冷媒成分が液相中に容易に拡散し、速やかに均一な混合冷媒が形成されるようになる。

【0064】

前記において、後から導入しようとする冷媒成分は、容器の底部又は底部近傍に導入することが好ましい。

これによって、上昇流の流路が容器の底部から液面まで拡大され、拡散効果が向上し、より速やかに均一な混合冷媒を得ることができる。

【0065】

特に冷媒成分の導入部は、2 以上の開口を有するか又は多数の細孔を有する多孔体からなることが好ましい。

pump and cooling operation .

【0061】

(embodiment 10 ) In 25 deg C, when it produces 2 -component system mixed coolant where it consists of the HFC134a and HFC32 .

In case of this from Table 1 , as first component it is good with the HFC134a whose liquid ratio heavy is higher, as second component to select the HFC32 whose liquid ratio heavy is lower.

【0062】

Because at time of this as for vapor pressure , from Table 1 , the first component HFC134a being 6.65 bar , second component HFC32 being 16.91 bar , because there is a positive vapor pressure difference , with pressurization introduction and heating with such as gear pump and cooling operation as for introduction being unnecessary, introduction becomes possible with only vapor pressure difference , also energetically is profitable.

【0063】

Above regarding to method of Claim 1 of this invention which was illustrated, when it introduces coolant component whose liquid ratio heavy is already lower than density of liquid phase of introduction being completed in introduction temperature into canister , coolant component which it tries to introduce from after, it is necessary to introduce into interior of liquid phase of introduction being completed inside canister .

coolant component which is introduced into interior of liquid phase inside the canister causes rising current because liquid ratio heavy is low, canister internal liquid phase the circulating fluid moves inside canister with this, mixing effect is acquired, always without requiring power churning, coolant component scattering makes easily in liquid phase , uniform mixing coolant is formed rapidly, it groans.

【0064】

In description above, as for coolant component which it tries to introduce from after, it is desirable to introduce into bottom or bottom vicinity of canister .

Now, channel of rising current is expanded from bottom of canister to liquid surface , diffusion effect can improve, compared to can acquire uniform mixing coolant rapidly.

【0065】

Especially, inlet part of coolant component has aperture of 2 or more or it is desirable to consist of porous article which possesses multiple pore .



これによって容器内の液相中に2以上の上昇流が形成され、拡散効果が更に向上する。

この観点から、冷媒成分の導入部は多数の細孔を有する多孔体で形成されていることが更に好ましい。

この多孔体は、図 1(a)(b)に示すように多数の細孔 15...を有する円盤状のものであってもよく、また図 2(a)(b)に示すように、多数の細孔 25...を有する球状体であつてもよい。

【0066】

冷媒成分の導入部は、容器が定置型の比較的大型のものである場合は、図 1(a)(b)の符号 14 に示すように、容器本体 11 の底部 12 から弁 16 を介して底部近傍に挿入された送液管 13 の端末に接続されていることが好ましい。

一方、容器が例えばポンペのように比較的小型でかつ可搬式のものである場合等には、図 2(a)(b)に示すように、容器 20 において容器本体 21 の頂部 22 から弁 26 を経由して容器本体の底部近傍にまで達する送液管 23 を挿入し、この送液管 23 の容器内端末に、例えば多数の細孔 25...を有する球状多孔体からなる導入部 24 を形成してもよい。

【0067】

前記のいずれの場合も、容器内で製造された混合冷媒は、別途設けられた取り出し口(図示せず)から取り出すことができる。

また、図 1(a)における送液管 13 や図 2(a)における送液管 23 を経由して、容器内圧によって、又はギャポンプ(図示せず)等を介して、取り出すこともできる。

【0068】

本発明の請求項 1 の方法を実施するに際しての環境温度は特に限定されるものではない。

要は混合冷媒の各成分が液状で混合でき、かつ本発明に従う液比重の高低差、及び好ましくは蒸気圧差が形成できる温度を選定すればよい。

実際上は、-100 deg C ないし 40 deg C の範囲内で容器内液相温度及び導入液成分の温度を選定することが好ましい。

-100 deg C より低い温度では液状成分が凝固

Now rising current of 2 or more is formed in liquid phase inside canister, the diffusion effect furthermore improves.

From this viewpoint, as for inlet part of coolant component furthermore it is desirable to be formed with porous article which possesses multiple pore.

this porous article, as shown in Figure 1 (a) (b), is good even with those of the disk shape which possesses multiple pore 15\* in addition as shown in Figure 2 (a) (b), is good even with sphere which possesses multiple pore 25\*.

[0066]

As for inlet part of coolant component, when canister stationary type is something of large type relatively, as shown in symbol 14 of Figure 1 (a) (b), through valve 16 from bottom 12 of canister main body 11, it is desirable to be connected to terminal of liquid transport tube 13 which is inserted in bottom vicinity.

On one hand, canister like for example gas cylinder when relative and it is something of portable type with miniature etc, as shown in Figure 2 (a) (b), to insert liquid transport tube 23 which reaches to bottom vicinity of canister main body via valve 26 from top 22 of canister main body 21 in container 20, on canister inside edge end of this liquid transport tube 23, It is possible to form inlet part 24 which consists of spherical shape porous article which possesses for example multiple pore 25\*.

[0067]

Aforementioned which, as for mixed coolant which is produced inside the canister, other way it is possible to remove from removal port (not shown) which is provided.

In addition, liquid transport tube 13 in Figure 1 (a) and liquid transport tube 23 in Figure 2 (a) via, with canister internal pressure, or through gear pump (not shown) etc, it is possible also to remove.

[0068]

When method of Claim 1 of this invention is executed, ambient temperature is not something which especially is limited.

Main point be able to mix each component of mixed coolant with liquid state, if liquid ratio heavy high/low difference, which at same time you follow this invention and temperature which can form preferably vapor pressure difference should have been selected.

Really on, - canister internal liquid phase temperature and selecting temperature of the introduction liquid component are desirable 100 deg C or inside range of 40 deg C.

- With temperature which is lower than 100 deg C liquid state

する可能性があり好ましくない。

また 40 deg C を越える温度では、一般に冷媒成分が液化ガスであり、高圧ガスの法規制を受ける場合もあるので好ましくない。

【0069】

前記の請求項 1 の方法を実施するに際して、容器内の液相と、導入しようとする冷媒成分との液比重差は、大きいほうが混合効率が向上することはいうまでもないが、下限は、混合すべき冷媒成分の選択によって必ずしも一定しない。

一般には 0.01 以上の液比重差があれば、本発明の方法を円滑に実施することができる。

例えば、25 deg C において HFC134a に HFC125 を混合する際には、HFC134a の液比重が 1.206 であり、HFC125 の液比重が 1.190 であるので、その差は 0.016 であり、この液比重差によって、動力攪拌なしに良好な混合が達成される。

【0070】

本発明の請求項 1 の方法によれば、攪拌機やポンプ循環による動力攪拌なしに、効率的に冷媒成分の混合を行うことができるが、例えば容器内液相と、後から導入しようとする冷媒成分との液比重差が極端に小さい場合、又は導入に際して逆の蒸気圧差が生じている場合等には、必要に応じて補助的に、ギヤポンプ等による循環又は圧入を行うことが好ましく、また特に大型容器の場合は、攪拌機を設置して攪拌羽根による内部攪拌を行うこともできる。

これらの補助的な動力攪拌、又は動力圧入を行う場合であっても、本発明の導入順序に従って冷媒成分を導入することにより、また導入に際しては冷媒成分の加温又は冷却による蒸気圧の調整によって、全体としての動力エネルギーを節減し、かつ導入の時間短縮を図ることができる。

【0071】

次に、本発明の請求項 3 に係わる混合冷媒の製造方法の実施の形態を図 1 を用いて説明する。

この実施形態においては、HFC32、HFC143a 及び HFC125 の群から選ばれた何れか 2 種の冷媒成分と HFC134a とを液状で容器内に順次に

component is a possibility which clotting is done and is not desirable.

In addition because with temperature which exceeds 40 deg C, coolant component being liquefied gas generally, when laws and regulations of high pressure gas is received, it is not desirable.

[0069]

When method of aforementioned Claim 1 is executed, coolant component which liquid phase inside canister and it tries to introduce liquid ratio heavy difference larger one blending efficiency improving does not have necessity to say, but lower limit always does not fix with selection of coolant component which it should mix.

If there is a liquid ratio heavy difference of 0.01 or more generally, the method of this invention can be executed smoothly.

When mixing HFC 125 to HFC134a in for example 25deg C, because liquid ratio of HFC134a heavy with 1.206, liquid ratio of HFC 125 1.190 is heavy, the difference with 0.016, in this liquid ratio heavy difference, satisfactory mixture is achieved to power unstirred.

[0070]

According to method of Claim 1 of this invention, to power unstirred, is possible fact that it mixes coolant component in efficient with mixer and pump circulation, but when that for example canister internal liquid phase and will introduce from after it tries coolant component which liquid ratio heavy difference extremely is small, or when vapor pressure difference of opposite occurs at time of introduction etc, in according to need auxiliary, When it is desirable to circulate with such as gear pump or pressure injection, in addition it is a especially large type canister, installing mixer, it is possible also to agitate interior with stirrer.

Even with when these supplementary power churning or power pressure injection are done, following to introduction sequence of this invention, with adjustment of vapor pressure, conservation it does power energy as entirety with heating or cooling coolant component by introducing coolant component, in addition at time of, introduction it is possible at same time to assure time reduction of introduction.

[0071]

Next, embodiment of manufacturing method of mixed coolant which relates to Claim 3 of this invention is explained making use of Figure 1.

Regarding this embodiment, either which is chosen from group of the HFC32, HFC 143a and HFC 125 with liquid state introducing coolant component and HFC134a of 2 kinds

導入して 3 種の冷媒成分からなる混合冷媒(以下「HFC134a 混合冷媒」と記す)を製造する。

この際用いる装置の構成は、前記の図 1(a)(b) に示したものと同様である。

【0072】

製品となる HFC134a 混合冷媒を製造するに際しては、図 1(a)(b)に示す容器(耐圧密閉容器)10 に、混合すべき 3 種の冷媒成分を、以下に説明する順序に従って弁 16、送液管 13、導入部 14 を通して液状で順次に導入する。

このとき、容器内は、好ましくは -100 deg C ないし 40 deg C の範囲内で、容器本体 11 内に導入された冷媒成分が液相 L を維持し得る温度に調節されている。

【0073】

導入に際しては先ず、混合すべき冷媒成分の内、第一成分と第二成分の組み合わせについて、導入温度で第一成分の液比重  $d_1$  より第二成分の液比重  $d_2$  が低く、液比重  $d_1$  と液比重  $d_2$  の比重差が 0.01 以上となる組み合わせを選択し、残りの第三成分の蒸気圧  $p_3$  がその導入温度において容器内にすでに導入済みの前記の混合物の液相 L の蒸気圧  $p_{(1+2)}$  より高くなるように 3 種の冷媒成分の導入順序が決定される。

この時、第一成分の導入後には、容器の底部又は底部近傍にある多孔体からなる導入部 14 が、導入された冷媒成分の液相 L 中にあるように導入部 14 の配置が設定される。

【0074】

この製造方法によれば、第一成分の液比重  $d_1$  が第二成分の液比重  $d_2$  より導入温度において高くなるように冷媒成分の導入順序が選択され、続いて、第三成分の蒸気圧  $p_3$  がすでに容器内に導入済みの冷媒成分の液相の蒸気圧  $p_{(1+2)}$  より高くなるように選択され、かつ冷媒成分が容器本体の底部 12 近傍に配置された導入部 14 の多数の細孔 15...から細分化されて容器内の液相 L 内に導入されるので、第一成分と第二成分の液比重差による上昇流と、第三成分の蒸気圧差による多孔体からの細分化された上

into sequential into canister, it produces mixed coolant (Below "HFC134a mixed coolant" with you inscribe.) which consists of coolant component of 3 kinds.

this occasion configuration of device which is used is similar to those which are shown in aforementioned Figure 1 (a) (b).

[0072]

When HFC134a mixed coolant which becomes product is produced, canister which is shown in Figure 1 (a) (b) (pressure resistant sealed container) following to order which explains the coolant component of 3 kinds which it should mix to 10, below, it introduces into sequential with liquid state through valve 16, liquid transport tube 13, inlet part 14.

At time of this, inside of canister preferably -100deg C or inside range of 40 deg C, is adjusted to temperature where coolant component which is introduced into canister main body 11 can maintain liquid phase L.

[0073]

At time of introduction first, liquid ratio heavy  $d_{<sub>2</sub>}$  of second component is lower than liquid ratio heavy  $d_{<sub>1</sub>}$  of first component with introduction temperature among coolant component which it should mix, concerning combination of first component and second component, combination where density difference of liquid ratio heavy  $d_{<sub>1</sub>}$  and liquid ratio heavy  $d_{<sub>2</sub>}$  becomes 0.01 or more is selected, In order vapor pressure  $p_{<sub>3</sub>}$  of remaining third component already to become higher than vapor pressure  $p_{<sub>(1+2)</sub>}$  of liquid phase L of aforementioned blend of introduction being completed inside canister in introduction temperature, the introduction sequence of coolant component of 3 kinds is decided.

At time of this, in order inlet part 14 which consists of the porous article which is bottom or bottom vicinity of canister, for it to be in liquid phase L of coolant component which is introduced arrangement of inlet part 14 is set after introducing first component.

[0074]

According to this manufacturing method, in order liquid ratio heavy  $d_{<sub>1</sub>}$  of first component to become high from liquid ratio heavy  $d_{<sub>2</sub>}$  of second component in introduction temperature, the introduction sequence of coolant component is selected, in order continuously, for vapor pressure  $p_{<sub>3</sub>}$  of third component already to become higher than vapor pressure  $p_{<sub>(1+2)</sub>}$  of the liquid phase of coolant component of introduction being completed inside the canister, is selected, At same time fractionize being done from multiple pore 15\* of inlet part 14 where coolant component is arranged in bottom 12 vicinity of

昇流の相乗効果によって、導入中の冷媒成分は液相 L 中を上昇し、循環流を形成しながら混合し、動力攪拌なしに、効率良く均一な 3 成分の混合冷媒を形成することができる。

【0075】

前記の請求項 3 に基づく製造方法においては、初期の 2 成分間の導入順序を前記の液比重の観点から選択した上で、容器内の液相 L の温度及び/又は導入する冷媒成分の温度を適切に調節すれば、第一成分より第二成分の蒸気圧を高くすることができる。

その上で更に第三成分の蒸気圧を容器内にすでに導入済みの液相 L の蒸気圧より高くするように温度を調整すると、導入時において容器本体 11 の気相 V が順次相対的負圧となるので、冷媒成分の導入に際してギアポンプ等による圧入を要せず、蒸気圧差のみによる導入が可能となり、電力エネルギーを節減することができる。

また、正の蒸気圧差がとれる場合であっても、補助的にギアポンプ等による導入を組み合わせれば、小さい電力エネルギーで導入することができる上に、冷媒成分の上昇流をより効果的に増大させることができる。

前記の混合順序の決定に関して以下に具体例によって説明する。

これらの具体例は、いかなる観点からも本発明を限定するものではない。

【0076】

(具体例 11) 25 deg C において、HFC134a、HFC125 及び HFC32 の 3 種類の冷媒成分をそれぞれ所定の重量割合で順次に混合して 3 成分混合冷媒を製造する場合。

第一成分と第二成分の選択に際しては、まず考えられる 3 群の冷媒成分の組み合わせから、第一成分の液比重が第二成分の液比重より高く、第一成分の液比重と第二成分の液比重の差が 0.01 以上となる組み合わせを選択する。

canister main body because it is introduced into liquid phase L inside canister, while in liquid ratio heavy difference of first component and second component fractionize from porous article with multiplier effect of rising current which is done, coolant component which is in midst of introducing in liquid phase L rising with vapor pressure difference of rising current and the third component, forming circulating fluid it mixes, In power unstirred, mixed coolant of uniform 3 component can be formed efficiently.

【0075】

After if aforementioned liquid ratio heavy selects introduction sequence between 2 component of initial stage from viewpoint regarding manufacturing method which is based on aforementioned Claim 3, temperature and/or of liquid phase L inside canister temperature of coolant component which is introduced is adjusted appropriately, vapor pressure of second component can be made higher than first component.

In order on that furthermore vapor pressure of third component to make higher than vapor pressure of liquid phase L of introduction being completed already inside canister, when temperature is adjusted, because the gas phase V of canister main body 11 becomes sequential relative suction in when introducing, cannot be required pressure injection with such as gear pump at time of introduction of coolant component, derived person becomes possible with only vapor pressure difference, electric power energy conservation is possible.

In addition, if even with when positive vapor pressure difference comes off, in auxiliary is combined introduction with such as gear pump, in addition to introducing with small electric power energy, it can increase from rising current of coolant component in effective.

Below you explain with embodiment in regard to decision of the aforementioned mixing order.

These embodiment are not something which limits this invention from every viewpoint.

【0076】

(embodiment 11) In 25 deg C, mixing coolant component of 3 kinds of HFC134a, HFC 125 and HFC32 to sequential with respective predetermined weight proportion, when it produces 3 component mixed coolant.

At time of selection of first component and second component, from combination of coolant component of 3 groups which are thought first, the liquid ratio of first component heavy liquid ratio of [ni] component is higher than heavy, liquid ratio of first component heavy and selects combination where liquid ratio heavy difference of second component becomes 0.01 or more.

表 1 から、その組合わせとして、第一成分→第二成分がそれぞれ

HFC134a→HFC32、

HFC134a→HFC125、及び

HFC125→HFC32

となる順序が考えられる。

【0077】

次に、これらの組合わせの蒸気圧に対して、第三成分として順に、HFC32、HFC125 及び HFC134a の各蒸気圧を比べると、表 1、表 2、表 3 及び表 4 から、HFC134a/HFC32 混合物の重量割合で HFC134a の割合がおおよそ 50 重量%より大となる領域では、混合物の蒸気圧が HFC125 単独の蒸気圧(13.77bar)より低くなり、また HFC134a/HFC125 混合物は、混合割合の全域にわたってその蒸気圧が、HFC32 単独の蒸気圧(16.91 bar)より低くなるが、一方、HFC125/HFC32 混合物は、混合割合の全域にわたってその蒸気圧が HFC134a 単独の蒸気圧(6.65bar)より高くなる。

従って本発明によれば、HFC32 に対する HFC134a の割合が約 50 重量%以上においては HFC134a を第一成分、HFC32 を第二成分、HFC125 を第三成分とするか、又は HFC134a を第一成分、HFC125 を第二成分、HFC32 を第三成分とするように混合順序を選定すべきである。

【0078】

この時の液比重についてみると、後者の導入順序は、表 1 及び表 3 より順次液比重が低くなるように選定されているので、前記の具体例 1 の導入順序に一致している。

また蒸気圧差は、何れの場合も第一成分が HFC134a、第二成分が HFC32 又は HFC125 であるので、表 1 から順次正の蒸気圧差が得られるためギアポンプ等による加圧導入や加温、冷却操作による導入は不要で、蒸気圧差のみによる導入が可能となりエネルギー的にも有利である。

【0079】

(具体例 12) 25 deg C において、HFC134a、HFC125 及び HFC143a の 3 種類の冷媒成分をそれぞれ所定の重量割合で順次に混合して 3 成分混合冷媒を製造する場合。

From Table 1, as combination, first component \*second component each one

HFC134a \*HFC32,

HFC134a \*HFC 125, and

HFC 125\*HFC32

With you can think order which becomes.

[0077]

When next, each vapor pressure of HFC32, HFC 125 and HFC134a is compared to order, vis-a-vis vapor pressure of these combinations, as third component, from the Table 1, Table 2, Table 3 and Table 4, ratio of HFC134a with region which becomes with large, the vapor pressure of blend vapor pressure of HFC 125 alone (13.77 bar) to become lower than the approximately 50 weight % with weight proportion of HFC134a /HFC32 blend, in addition as for HFC134a /HFC 125 blend, vapor pressure, vapor pressure of HFC32 alone (16.91 bar) becomes lower, over entire area of mixture fraction, but - one, as for HFC 125/HFC32 blend, vapor pressure vapor pressure of the HFC134a alone (6.65 bar) becomes higher over entire area of mixture fraction.

Therefore according to this invention, ratio of HFC134a for HFC32 the HFC134a first component, HFC32 second component, HFC 125 is designated as third component regarding approximately 50 weight % or more, or in order or HFC134a first component, HFC 125 to designate second component, HFC32 as third component, it is good to select mixing order.

[0078]

When it tries being attached to liquid ratio heavy at time of this, because introduction sequence of the latter is selected, in order Table 1 and the Table 3 compared to sequential liquid ratio heavy to become low, it agrees to the introduction sequence of aforementioned embodiment 1.

In addition because as for vapor pressure difference, in case of which first component the HFC134a, second component is HFC32 or HFC 125, because sequential positive vapor pressure difference is acquired from Table 1, with pressurization introduction and heating with such as gear pump and cooling operation as for introduction being unnecessary, introduction becomes possible with only vapor pressure difference and also energetically is profitable.

[0079]

(embodiment 12) In 25 deg C, mixing coolant component of 3 kinds of HFC134a, HFC 125 and HFC 143a to sequential with respective predetermined weight proportion, when it produces 3 component mixed coolant.

第一成分と第二成分の選択に際しては、まず考えられる 3 群の冷媒成分の組合わせから、第一成分の液比重が第二成分の液比重より高く、第一成分の液比重と第二成分の液比重の差が 0.01 以上となる組合わせを選択する。

表 1 から、その組合わせとして、第一成分→第二成分がそれぞれ

HFC134a→HFC125、

HFC134a→HFC143a、及び

HFC125→HFC143a

となる順序が考えられる。

【0080】

次に、これらの組合わせの蒸気圧に対して、第三成分として順に、HFC143a、HFC125 及び HFC134a の各蒸気圧を比べると、表 1、表 3、表 8 及び表 9 から、HFC134a/HFC125 混合物の重量割合で HFC134a の割合がおよそ 25 重量%より大となる領域では、混合物の蒸気圧が HFC143a 単独の蒸気圧(12.61bar)より低くなり、また HFC134a/HFC143a 混合物は、混合割合の全域にわたってその蒸気圧が、HFC125 単独の蒸気圧(13.77bar)より低くなるが、一方、HFC125/HFC143a 混合物は、混合割合の全域にわたってその蒸気圧が HFC134a 単独の蒸気圧(6.65bar)より高くなる。

従って本発明によれば、HFC125 に対する HFC134a の割合が約 25 重量%以上においては HFC134a を第一成分、HFC125 を第二成分、HFC143a を第三成分とするか、又は HFC134a を第一成分、HFC143a を第二成分、HFC125 を第三成分とするように混合順序を選定するべきである。

【0081】

この時の液比重についてみると、前者の導入順序は、表 1 及び表 3 より順次液比重が低くなるように選定されているので、前記の具体例 4 の導入順序に一致している。

また蒸気圧差は、何れの場合も第一成分が HFC134a、第二成分が HFC125 又は HFC143a であるので、表 1 から順次正の蒸気圧差が得られ、ギアポンプ等による加圧導入や加温、冷却操作による導入は不要で、蒸気圧差のみによる導入が可能となりエネルギー的にも有利である。

At time of selection of first component and second component, from combination of coolant component of 3 groups which are thought first, the liquid ratio of first component heavy liquid ratio of second component is higher than heavy, liquid ratio of first component heavy and selects combination where liquid ratio heavy difference of second component becomes 0.01 or more.

From Table 1, as combination, first component \*second component each one

HFC134a \*HFC 125,

HFC134a \*HFC 143a, and

HFC 125 \*HFC 143a

With you can think order which becomes.

[0080]

When next, each vapor pressure of HFC 143a, HFC 125 and HFC134a is compared to order, vis-a-vis vapor pressure of these combinations, as third component, from the Table 1, Table 3, Table 8 and Table 9, ratio of HFC134a with region which becomes with large, vapor pressure of blend vapor pressure of HFC 143a alone (12.61 bar) to become lower than approximately 25 weight % with weight proportion of HFC134a /HFC 125 blend, in addition as for HFC134a /HFC 143a blend, vapor pressure, vapor pressure of HFC 125 alone (13.77 bar) becomes lower, over entire area of mixture fraction, but on one hand, as for HFC 125/HFC 143a blend, vapor pressure vapor pressure of HFC134a alone (6.65 bar) becomes higher over entire area of mixture fraction.

Therefore according to this invention, ratio of HFC134a for HFC 125 the HFC134a first component, HFC 125 second component, HFC 143a is designated as third component regarding approximately 25 weight % or more, or in order or HFC134a first component, HFC 143a to designate second component, HFC 125 as third component, it is good to select mixing order.

[0081]

When it tries being attached to liquid ratio heavy at time of this, because introduction sequence of former is selected, in order Table 1 and the Table 3 compared to sequential liquid ratio heavy to become low, it agrees to the introduction sequence of aforementioned embodiment 4.

In addition because as for vapor pressure difference, in case of which first component the HFC134a, second component is HFC 125 or HFC 143a, sequential positive vapor pressure difference is acquired from Table 1, with pressurization introduction and heating with such as gear pump and cooling operation as for introduction being unnecessary, introduction becomes possible with only vapor pressure difference and also

[0082]

以上例示した本発明の請求項 3 に基づく 3 種の冷媒からなる混合冷媒の製造方法においては、第一成分の液比重が第二成分の液比重より導入温度において高くなるように冷媒成分を導入する必要があり、更に、第三成分の蒸気圧がその容器内の混合物の蒸気圧より高くなるように選択する必要がある。

この時、同時に第二及び第三の冷媒成分が容器本体の底部近傍に配置された導入部の多数の細孔から容器内の液相内に導入されることにより、第一成分と第二成分の液比重差による上昇流に加えて、第三成分の蒸気圧差による多孔体からの細分化された上昇流の攪拌効果によって、冷媒成分は液相 L 中を循環流動し、必ずしも動力攪拌を要せず冷媒成分が液相中に容易に拡散し、速やかに均一な 3 成分の混合冷媒が形成されるようになる。

冷媒成分の導入部の多孔体は、図 1(a)、(b)に示すように多数の細孔 15...を有する円盤状のものであってもよく、また図 2(a)、(b)に示すように多数の細孔 25...を有する球状体 24 であってよい。

[0083]

冷媒成分の導入部は、容器が定置型の比較的大型のものである場合は、図 1(a)(b)の符号 14 に示すように、容器本体 11 の底部 12 から弁 16 を介して底部近傍に挿入された送液管 13 の端末に接続されていることが好ましい。

一方、容器が例えばボンベのように比較的小型でかつ可搬式のものである場合等には、図 2(a)(b)に示すように、容器本体 21 の頂部 22 から弁 26 を経由して容器本体の底部近傍にまで達する送液管 23 を挿入し、この送液管 23 の容器内端末に、例えば多数の細孔 25...を有する球状多孔体からなる導入部 24 を形成してもよい。

[0084]

前記のいずれの場合も、容器内で製造された混合冷媒は、別途設けられた取り出し口(図示せず)から取り出すことができる。

energetically is profitable.

[0082]

Above regarding manufacturing method of mixed coolant which consists of coolant of 3 kinds which are based on Claim 3 of this invention which was illustrated, in order liquid ratio of first component heavy to become high in from liquid ratio heavy introduction temperature of second component, it to be necessary to introduce coolant component, furthermore, In order for vapor pressure of third component to become higher than vapor pressure of blend inside canister, it is necessary to select.

At time of this, by being introduced into liquid phase inside canister from multiple pore of inlet part where second and third coolant component are arranged simultaneously in bottom vicinity of canister main body, in liquid ratio heavy difference of first component and second component in addition to rising current, with vapor pressure difference of third component fractionize from porous article with mixing effect of the rising current which is done, as for coolant component in liquid phase L circulating fluid moving, Always, without requiring power churning, coolant component scattering makes easily in liquid phase, mixed coolant of uniform 3 component is formed rapidly, it groans.

porous article of inlet part of coolant component, as Figure 1 (a), shown in (b), is good even with those of disk shape which possesses multiple pore 15\* in addition as Figure 2 (a), shown in (b), is good even with sphere 24 which possesses multiple pore 25\*.

[0083]

As for inlet part of coolant component, when canister stationary type is something of large type relatively, as shown in symbol 14 of Figure 1 (a) (b), through valve 16 from bottom 12 of canister main body 11, it is desirable to be connected to terminal of liquid transport tube 13 which is inserted in bottom vicinity.

On one hand, canister like for example gas cylinder when relative and it is something of portable type with miniature etc, as shown in Figure 2 (a) (b), it inserts liquid transport tube 23 which reaches to bottom vicinity of canister main body, via valve 26 from top 22 of container main body 21 on canister inside edge end of this liquid transport tube 23, it is possible to form inlet part 24 which consists of spherical shape porous article which possesses for example multiple pore 25\*.

[0084]

Aforementioned which, as for mixed coolant which is produced inside the canister, other way it is possible to remove from removal port (not shown) which is provided.



また、図 1(a)における送液管 13 や図 2(a)における送液管 23 を経由して、容器内圧によって、又はギヤポンプ(図示せず)等を介して、取り出すこともできる。

[0085]

本発明の請求項 3 に基づく 3 種の冷媒成分からなる混合冷媒の製造方法を実施するに際しての環境温度は前記と同様、特に限定されるものではない。

要は混合冷媒の各成分が液状で混合でき、かつ本発明に従う液比重の高低差、及び蒸気圧差が形成できる温度を選定すればよい。

実際上は、-100 deg C ないし 40 deg C の範囲内で容器内液相温度及び導入液成分の温度を選定することが好ましい。

-100 deg C より低い温度では液状成分が凝固する可能性があり好ましくない。

また 40 deg C を越える温度では、一般に冷媒成分が液化ガスであり高圧ガスの法規制を受ける場合もあるので好ましくない。

[0086]

本発明の前記の方法を実施するに際して、容器内の液相と、導入しようとする冷媒成分との液比重差は、大きいほうが混合効率が向上することはいうまでもないが、下限は、混合すべき冷媒成分の選択によって必ずしも一定しない。

一般には 0.01 以上の液比重差があれば、本発明の方法を円滑に実施することができる。

例えば、25 deg C において HFC134a に HFC125 を混合する際には、HFC134a の液比重が 1.206 であり、HFC125 の液比重が 1.190 であるので、その差は 0.016 であり、この液比重差によって、動力攪拌なしに良好な混合が達成される。

[0087]

また、導入しようとする第三冷媒成分との蒸気圧差は、大きい方が上昇流による攪拌効果が向上することはいうまでもないが、概ね 1bar 以上の蒸気圧差があれば、本発明の方法を円滑に実施することができる。

In addition, liquid transport tube 13 in Figure 1 (a) and liquid transport tube 23 in Figure 2 (a) via, with canister internal pressure, or through gear pump (not shown) etc, it is possible also to remove.

[0085]

When manufacturing method of mixed coolant which consists of coolant component of 3 kinds which are based on Claim 3 of this invention is executed, ambient temperature similarity to description above, is not something which especially is limited.

Main point be able to mix each component of mixed coolant with liquid state, if liquid ratio heavy high/low difference, which at same time you follow this invention and temperature which can form vapor pressure difference should have been selected.

Really on, - canister internal liquid phase temperature and selecting temperature of the introduction liquid component are desirable 100 deg C or inside range of 40 deg C.

- With temperature which is lower than 100 deg C liquid state component is a possibility which clotting is done and is not desirable.

In addition because with temperature which exceeds 40 deg C, coolant component being liquefied gas generally, when laws and regulations of high pressure gas is received, it is not desirable.

[0086]

When aforementioned method of this invention is executed, coolant component which liquid phase inside canister and it tries to introduce liquid ratio heavy difference larger one blending efficiency improving does not have necessity to say, but lower limit always does not fix with selection of coolant component which it should mix.

If there is a liquid ratio heavy difference of 0.01 or more generally, the method of this invention can be executed smoothly.

When mixing HFC 125 to HFC134a in for example 25 deg C, because liquid ratio of HFC134a heavy with 1.206, liquid ratio of HFC 125 1.190 is heavy, the difference with 0.016, in this liquid ratio heavy difference, satisfactory mixture is achieved to power unstirred.

[0087]

In addition, vapor pressure difference of third coolant component which it tries to introduce, larger one being a rising current mixing effect improving does not have the necessity to say, if, but in general there is a vapor pressure difference of 1 bar or more, method of this invention can be executed smoothly.



【0088】

本発明の前記の 3 種の冷媒成分からなる混合冷媒の製造方法によれば、攪拌機やポンプ循環による動力攪拌なしに、効率的に冷媒成分の混合を行うことができる。

しかし特に大型容器の場合は、攪拌機やポンプ循環装置を設置して内部攪拌を行ってもよい。

【0089】

上記の説明において、混合容器としては縦型のものを用いたが、本発明の適用範囲はこれに限定されるものではなく、横型の容器を用いることもでき、容器の形状や容量に制限はない。

また、液相成分導入部の構造、位置、開口面積等も特に上記に限定されるものではない。

更に、冷媒成分の組合わせや組成割合、用いるポンプの種類や容量、加温や冷却の方法、又は補助的な攪拌手段等についても本明細書に記載されたものに限定されるものではない。

【0090】

以上説明した本発明の方法によって、例えば表 10 に示すような従来から混合冷媒として知られているものが、生産規模の大小にかかわらず容易に製造できるばかりでなく、新規な混合冷媒を開発するときの試験的な混合に際しても、複雑な密封手段を要する攪拌機付きの試験装置を用いることなく、容易に試作冷媒を製造することができる。

【0091】

【表 10】

smoothly.

【0088】

According to manufacturing method of mixed coolant which consists of coolant component of theaforementioned 3 kinds of this invention , to power unstirred , is possible thefact that it mixes coolant component in efficient with mixer and the pump circulation .

But in case of especially large type canister , installing mixer and the pump circulation device , it is possible to agitate interior .

【0089】

Those of vertical type were used at time of above-mentionedexplaining, as mixing vessel , but applicable range of this invention is not somethingwhich is limited in this, it is possible also, there is notrestriction in configuration and volume of vessel to use canister of horizontal type .

In addition, it is not something where also structure , position , opening area etc of liquid phase component inlet part is limited on especially description above.

Furthermore, combination and composition proportion , of coolant component method of the types and volume , heating and cooling of pump which is used. Or it is not something which is limited in those which are stated in this specification concerning supplementary stirring means etc.

【0090】

Above with method of this invention which is explained, it seems that isshown in for example Table 10 , when those which are known from until recently as mixed coolant , easily it can produce not only, developing novel mixed coolant regardless of size of manufacturing scale , experimental at time of mixture, without using test equipment of mixer-equipped which requires complex sealingup means , Trial manufacture coolant can be produced easily.

【0091】

【Table 10】

名 称	組 成	組 成 比 (重 量 %)
R502	HCFC 22 / CFC 115	48.8 / 51.2
R407C	HFC32 / HFC125 / HFC134a	23 / 25 / 52
R403B	HC290 / HCFC22 / FC218	5 / 56 / 39
R404A	HFC125 / HFC143a / HFC134a	44 / 52 / 4
R410A	HFC 32 / HFC 125	50 / 50

[0092]

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

(実施例 1)

図 1(a)(b)に示した容器を用い、25 deg Cにおいて、HFC32(23 重量%)、HFC125(25 重量%)及びHFC134a(52 重量%)からなる3成分系非共沸混合冷媒(通称「R407C」)を 500kg 製造する。

図 1(a)(b)の装置において、円盤状多孔体である導入部 14 に形成された多数の細孔 15...は、その総開口面積が送液管 13 の断面積と等しくされている。

[0093]

最初に、図示しないギアポンプを用いて、第一成分として 3 成分中最も液比重が高い HFC134a(260kg)を、弁 16、送液管 13 及び導入部 14 を経由して容器本体 11 内に導入した。

導入終了時に、導入部 14 は液相 L 中に浸漬されていた。

[0094]

他の 2 成分の導入順序の決定に際して、25 deg Cにおける液比重を比較した。

HFC134a と HFC125 とからなる重量割合約 67.5:32.5 の混合物の液比重は 1.208 であり、これは HFC32 の液比重(0.961)より高いところから、HFC125 を第二成分とし、HFC32 を第三成分として選定し、この順序で HFC125(125kg)及び HFC32(115kg)を、弁 16、送液管 13 及び導入部 14 を経由して容器本体 11 内に導入した。

[0092]

[Working Example (s)]

this invention furthermore is explained in detail below, with Working Example .

(Working Example 1)

HFC32 (23 weight %), HFC 125 (25 weight %) and 3-component system nonazeotropic mixed coolant where it consists of HFC134a (52 weight %) (common name "R407C") 500 kg is produced making use of canister which is shown in Figure 1 (a) (b), in 25 deg C.

In device of Figure 1 (a) (b), as for multiple pore 15\* which was formed to inlet part 14 which is a disk shape porous article, entire opening area cross-sectional area of liquid transport tube 13 is made equal.

[0093]

First, it introduced into canister main body 11 HFC134a (260 kg) whose in 3 component the liquid ratio heavy is highest making use of unshown gear pump, as first component, via the valve 16, liquid transport tube 13 and inlet part 14.

At time of introduction end, inlet part 14 was soaked in liquid phase L.

[0094]

At time of decision of introduction sequence of other 2 component, it compared liquid ratio heavy in 25 deg C.

weight proportion which consists of HFC134a and HFC 125 approximately 67.5: liquid ratio of 32.5 blend as for heavy with 1.208, as for this the liquid ratio of HFC32 heavy (0.961) from a higher place, it designated the HFC 125 as second component, it selected HFC32 it introduced into canister main body 11 with this order as third component, HFC 125 (125 kg) and HFC32 (115 kg), via the valve 16, liquid transport tube 13 and inlet part 14.

【0095】

第二成分、第三成分の導入に際しては、第一成分 HFC134a の蒸気圧が 6.65bar であるに対して第二成分 HFC125 の蒸気圧が 13.77bar と高く、また、これらの混合物の蒸気圧が 8.93bar であるに対して第三成分 HFC32 の蒸気圧が 16.91bar と高いところから、ギアポンプを使用することなく蒸気圧差のみによって導入することができた。

【0096】

容器本体 11 内の液相 L を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより液相の組成割合を追跡したところ、約 1 時間で目的の組成割合に到達し安定した。

これにより、効率よく 500kg の R407C が製造できた。

【0097】

(比較例 1)

図 4 に示す容器 40 を使用する以外は実施例 1 と同様にして、500kg の R407C を製造する。

図 4 の容器 40 は、容器本体 41 の頂部 42 に送液管 43 おび弁 46 が設けられ、この弁 46 を經由して液状の冷媒成分が容器本体 41 の頂部に導入されるようになっている。

【0098】

最初に、第一成分として HFC134a(260kg)を、図示しないギアポンプを用いて導入した。

第二成分 HFC125(125kg)の導入に際しては、ギアポンプを使用することなく蒸気圧差のみによって導入することができたが、第三成分 HFC32(115kg)の導入に際しては途中で蒸気圧差が小さくなり、導入困難になったのでやむを得ずギアポンプを用いて加圧導入した。

この結果、比較例 1 の方法は実施例 1 の方法に比べ多くの電力エネルギーを消費することとなった。

【0099】

容器本体 41 内の液相 L を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより液相の組成割合を追跡したところ、目的の組成割合に到達し安定するまでに 24 時間以上を要した。

transport tube 13 and inlet part 14.

【0095】

At time of introduction of second component , third component , vapor pressure of first component HFC134a vapor pressure of second component HFC 125 13.77 bar was high they are 6.65 bar vis-a-vis, in addition, vapor pressure of these blend could introduce withonly vapor pressure difference vapor pressure of third component HFC32 16.91 bar from high place,without using gear pump they are 8.93 bar vis-a-vis.

【0096】

sampling it designated liquid phase L inside canister main body 11 as timewise , when composition proportion of liquid phase is pursued due to [gasukuromatogurafii ], with approximately 1 hour it arrived in composition proportion of objective and stabilized.

Because of this, it could produce R407C of 500 kg efficiently.

【0097】

(Comparative Example 1 )

Other than using canister 40 which is shown in Figure 4 R407C of 500 kg is produced with as similar to Working Example 1.

As for canister 40 of Figure 4 , it can provide liquid transport tube 43 having valve 46 in top 42 of canister main body 41, coolant component of liquid state is introduced into top of canister main body 41 via this valve 46, it groans.

【0098】

First, it introduced HFC134a (260 kg ), making use of unshown gear pump as the first component .

Could introduce with only vapor pressure difference , at time of introductionof second component HFC 125 (125 kg ), without using gear pump , but vapor pressure difference to becomesmall midway at time of introduction of third component HFC32 (115 kg ), becauseit became introduction difficult, it pressurized introduced making useof gear pump inevitably.

this result, method of Comparative Example 1 came to point of withconsuming many electric power energy in comparison with method of Working Example 1.

【0099】

Until sampling it designates liquid phase L inside canister main body 41 as timewise ,when composition proportion of liquid phase is pursued due to [gasukuromatogurafii ], it arrives in composition proportion of objective and stabilizes 24 hours or more were required

【0100】

## 実施例 1

と比較例 1 とを比較すれば、冷媒成分(群)の導入順序を、導入しようとする当該冷媒成分(群)の液比重が容器内にすでに導入済みの液相 L の比重より導入温度において低くなるように選択し、かつ導入しようとする冷媒成分を、容器内のすでに導入済みの液相 L の内部に導入する本発明の混合冷媒の製造方法によって、きわめて効率よく混合冷媒を製造できることがわかる。

【0101】

(比較例 2)

## 実施例 1

と同様に図 1(a)(b)に示す容器 10 を用い、ただし混合成分の導入順序を逆にして 500kg の R407C を製造する。

最初に、図示しないギアポンプを用いて HFC32 (115kg)を容器本体 11 に導入した。

次いでギアポンプを用いずに HFC125(125kg)を導入しようとしたが、逆の圧力差がつくために導入できず、ギアポンプを用いて加圧して導入した。

最後の HFC134a(260kg)の導入に際しても逆の圧力差がつくので、ギアポンプを用いて加圧して導入した。

この結果、比較例 2 の方法は実施例 1 の方法に比べ多くの電力エネルギーを消費することとなった。

【0103】

(実施例 2)

図 2(a)(b)に示す可搬式の容器 20 を用い、原料として HFC134a と、予め混合された HFC125 及び HFC32 の重量割合約 48:52 の共沸様混合物とを用い、25 deg C において R407C を 100kg 製造する。

【0104】

図 2(a)(b)の容器 20 は、長筒状の容器本体 21 の頂部 22 から底部近傍に達する送液管 23 が挿入され、この送液管 23 の容器内端末に球状多孔体からなる導入部 24 が装着されている。

24 hours or more were required.

【0100】

## Working Example 1

If with Comparative Example 1 is compared, in order liquid ratio of this said coolant component (Group) which it tries to introduce introduction sequence of coolant component (Group), heavy inside canister low to become already from density of liquid phase L of the introduction being completed in introduction temperature coolant component which at sametime it tries it will select, to introduce, With manufacturing method of mixed coolant of this invention which is introduced already into interior of liquid phase L of introduction being completed inside canister, it understands that quite mixed coolant can be produced efficiently.

【0101】

(Comparative Example 2)

## Working Example 1

R407C of 500 kg is produced with making use of canister 10 which is shown in same way in Figure 1 (a) (b), however with introduction sequence of blended components as opposite.

First, HFC32 (115 kg) was introduced into canister main body 11 making use of the unshown gear pump.

Next, without using gear pump it tried to introduce HFC 125 (125 kg), but not be able to introduce because pressure difference of opposite is attached, pressurizing making use of gear pump, it introduced.

Because pressure difference of opposite is attached at time of the introduction of last HFC134a (260 kg), pressurizing making use of the gear pump, it introduced.

this result, method of Comparative Example 2 came to point of with consuming many electric power energy in comparison with method of Working Example 1.

【0103】

(Working Example 2)

Making use of canister 20 of portable type which is shown in Figure 2 (a) (b), as starting material R407C 100 kg is produced weight proportion of the HFC 125 and HFC32 which HFC134a, beforehand are mixed approximately 48: making use of azeotrope-like blend of 52, in 25 deg C.

【0104】

As for canister 20 of Figure 2 (a) (b), liquid transport tube 23 which from top 22 of canister main body 21 of long tubular reaches to bottom vicinity is inserted, the inlet part 24 which consists of spherical shape porous article on canister inside

多孔体からなる導入部 24 が装着されている。

この導入部 24 に形成された多数の細孔 25... は、その総開口面積が送液管 23 の断面積と等しくされている。

【0105】

HFC134a の液比重が 1.206 であり、前記混合物の液比重が 1.069 であるところから、第一成分として HFC134a を選定し、その 52kg を、図示しないギアポンプを用いて弁 26、送液管 23 及び導入部 24 を経由して容器本体 21 内に導入した。

この導入によって、導入部 24 は液相 L 中に浸漬された。

【0106】

次に第二成分として前記の HFC125/HFC32 混合物(48kg)を、導入部 24 を経由して容器本体 21 内に導入した。

この際、第一成分 HFC134a の蒸気圧 6.65bar に比べ、HFC125/HFC32 混合物の蒸気圧が 16.6bar と高いので、第二成分はギアポンプを使用することなく蒸気圧差のみによって導入することができた。

【0107】

容器本体 21 内の液相 L を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより液相の組成割合を追跡したところ、約 1 時間で目的の組成割合に到達し安定した。

これにより可搬式の容器内で効率よく 100kg の R407C を製造することができた。

【0108】

(比較例 3)

図 5 に示す容器を使用する以外は実施例 2 と同様にして、100kg の R407C を製造する。

図 5 の容器 50 は、長筒状の容器本体 51 の頂部 52 に送液管 53 おび弁 56 が設けられ、この弁 56 を経由して液状の冷媒成分が容器本体 51 の頂部に導入されるようになっている。

【0109】

最初に、第一成分として HFC134a(52kg)を、図示しないギアポンプを用いて導入した。

次いで実施例 2 と同様の HFC125/HFC32 混合物(48kg)を導入した。

導入に際しては、ギアポンプを使用することなく蒸気圧差のみによって導入することができた

edge end of this liquid transport tube 23 is mounted.

As for multiple pore 25\* which was formed to this inlet part 24, entire opening area the cross-sectional area of liquid transport tube 23 is made equal.

[0105]

liquid ratio of HFC134a heavy with 1.206, selected HFC134a liquid ratio of aforementioned blend from place where 1.069 is heavy, as first component, introduced into canister main body 21 via valve 26, liquid transport tube 23 and inlet part 24 the 52 kg, making use of unshown gear pump.

With this introduction, inlet part 24 was soaked in liquid phase L.

[0106]

Next it introduced into container main body 21 aforementioned HFC 125/HFC32 blend (48 kg), via the inlet part 24 as second component.

At time of this, in comparison with vapor pressure 6.65bar of first component HFC134a, because vapor pressure of HFC 125/HFC32 blend 16.6 bar is high, as for second component could introduce with only vapor pressure difference without using gear pump.

[0107]

sampling it designated liquid phase L inside canister main body 21 as timewise, when composition proportion of liquid phase is pursued due to [gas chromatography], with approximately 1 hour it arrived in composition proportion of objective and stabilized.

Because of this it was possible to produce R407C of 100 kg efficiently inside canister of portable type.

[0108]

(Comparative Example 3)

Other than using canister which is shown in Figure 5 R407C of 100 kg is produced with as similar to Working Example 2.

As for canister 50 of Figure 5, it can provide liquid transport tube 53 having valve 56 in top 52 of canister main body 51 of long tubular, coolant component of liquid state is introduced into top of canister main body 51 via this valve 56, it groans.

[0109]

First, it introduced HFC134a (52 kg), making use of unshown gear pump as the first component.

Next HFC 125/HFC32 blend (48 kg) which is similar to Working Example 2 was introduced.

At time of introduction, only vapor pressure difference depending without using gear pump, it was possible to

が、実施例 2 の場合より長時間を要した。

【0110】

容器本体 51 内の液相 L を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより液相の組成割合を追跡したところ、目的の組成割合に到達し安定するまでに 24 時間以上を要した。

【0111】

実施例 2

と比較例 3 とを比較すれば、可搬式容器の場合も、冷媒成分の導入順序を、導入しようとする冷媒成分の液比重が容器内にすでに導入済みの液相の比重より導入温度において低くなるように選択すると共に後から導入する冷媒成分を容器内の液相の内部に導入する本発明の製造方法によって、きわめて効率よく混合冷媒が製造できることがわかる。

【0112】

(比較例 4)

実施例 2

と同様に図 2(a)(b)に示す容器 20 を用い、ただし混合成分の導入順序を逆にして 100kg の R407C を製造する。

最初に、図示しないギアポンプを用いて HFC125/HFC32 混合物(48kg)を容器本体 21 に導入した。

次いでギアポンプを用いずに HFC134a(52kg)を導入しようとしたが、逆の圧力差がつくために導入できず、やむを得ずギアポンプを用いて加圧して導入した。

この結果、比較例 4 の方法は実施例 2 の方法に比べ多くの電力エネルギーを消費することとなった。

【0113】

容器本体 21 内の液相 L を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより液相の組成割合を追跡したところ、目的の組成割合に到達し安定するまでに比較例 3 より短縮されたものの、実施例 2 に比べ長時間を要した。

introduce, but lengthy was required from in case of Working Example 2 .

【0110】

Until sampling it designates liquid phase L inside canister main body 51 as timewise ,when composition proportion of liquid phase is pursued due to [gasukuromatogurafii ], it arrives in composition proportion of objective and stabilizes 24 hours or more were required.

【0111】

Working Example 2

If with it compares Comparative Example 3, in case of portable type canister , in order the liquid ratio of coolant component which it tries to introduce introduction sequence of coolant component ,heavy inside canister low to become already from density of the liquid phase of introduction being completed in introduction temperature as it selects,coolant component which is introduced from after with manufacturing method of this invention which is introduced into interior of liquid phase inside canister , It understands that quite it can produce mixed coolant efficiently.

【0112】

(Comparative Example 4 )

Working Example 2

R407C of 100 kg is produced with making use of canister 20 which is shown in same way in Figure 2 (a) (b) , however with introduction sequence of blended components as opposite.

First, HFC 125/HFC32 blend (48 kg ) was introduced into canister main body 21 making use of the unshown gear pump .

Next, without using gear pump it tried to introduce HFC134a (52 kg ) , but not be able to introduce because pressure difference of opposite is attached, pressurizing making use of gear pump inevitably, it introduced.

this result, method of Comparative Example 4 came to point of with consuming many electric power energy in comparison with method of Working Example 2 .

【0113】

Until sampling it designates liquid phase L inside canister main body 21 as timewise ,when composition proportion of liquid phase is pursued due to [gasukuromatogurafii ], it arrives in composition proportion of objective and stabilizes Comparative Example 3 compared to although it was shortened, required lengthy in comparison with Working Example 2 .

[0114]

(実施例 3)

図 1(a)(b)に示した容器 10 を用い、25 deg C において、FC218(39 重量%)、HCFC22(56 重量%) 及び HC290(5 重量%)からなる 3 成分系混合冷媒(通称「R403B」)を 500kg 製造する。

[0115]

最初に、図示しないギアポンプを用いて、第一成分として 3 成分中最も液比重が高い FC218(195kg)を容器本体 11 に導入した。

次に、他の 2 成分の導入順序を決定するために 25 deg C における液比重を比較した。

FC218 と HCFC22 とからなる重量割合約 41:59 の混合物の液比重は 1.248 であり、これは HC290 の液比重(0.492)より高いところから、HCFC22 を第二成分とし、HC290 を第三成分として選定し、この順序でそれぞれの 280kg 及び 25kg を容器内に導入した。

[0116]

第二成分の導入に際しては、第一成分 FC218 の蒸気圧 8.8bar に比べて第二成分 HCFC22 の蒸気圧が 10.44bar と高いところから、ギアポンプを使用することなく蒸気圧差のみによって導入することができた。

[0117]

次に第三成分の導入に際しては、第一成分と第二成分との混合物の蒸気圧が 12.1bar であるに対して第三成分 HC290 の蒸気圧が 9.52bar と低いので逆の蒸気圧差がつき、蒸気圧差によっては導入ができなかった。

そこで、容器本体 11 内の液相 L を 20 deg C に冷却して蒸気圧を 10.59bar、液比重を 1.27 とし、一方、第三成分 HC290 を 30 deg C に加温して蒸気圧を 12.2bar、液比重を 0.476 としたところ、蒸気圧差は正となり、液比重差も正方向に拡大したため、ギアポンプを使用することなく第三成分 HC290 を容器本体 11 内に導入することができた。

[0118]

容器本体 11 内の液相 L を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより液相の組成割合を追跡したところ、約 1 時間で目的の組成割合に到達し安定した。

[0114]

(Working Example 3)

FC218 (39 weight %), HCFC 22 (56 weight %) and 3 -component system mixed coolant where it consists of HC 290 (5 weight %) (common name "R403B ") 500 kg is produced making use of canister 10 which is shown in Figure 1 (a) (b), in 25 deg C.

[0115]

First, FC218 (195 kg) whose in 3 component liquid ratio heavy is highest making use of unshown gear pump, as first component was introduced into canister main body 11.

Next, it compared liquid ratio heavy in 25 deg C in order to decide introduction sequence of other 2 component.

weight proportion which consists of FC218 and HCFC 22 approximately 41:liquid ratio of blend of 59 as for heavy with 1.248, as for this the liquid ratio of HC 290 heavy (0.492) from a higher place, it designated the HCFC 22 as second component, it selected HC 290 introduced respective 280 kg and 25 kg into canister with this order as third component.

[0116]

At time of introduction of second component, in comparison with the vapor pressure 8.8bar of first component FC218 could introduce with only vapor pressure difference vapor pressure of second component HCFC 22 10.44 bar from high place, without using gear pump.

[0117]

Because vapor pressure of blend of first component and second component vapor pressure of third component HC 290 9.52 bar is low they are 12.1 bar vis-a-vis next at the time of introduction of third component, vapor pressure difference of opposite was attached, introduction could not do with vapor pressure difference.

Then, cooling liquid phase L inside canister main body 11 in 20 deg C, it designates vapor pressure as 10.59 bar, liquid ratio heavy 1.27, on one hand, heats third component HC 290 to 30 deg C and because when vapor pressure is designated as 12.2 bar, liquid ratio heavy 0.476, vapor pressure difference becomes correct, also liquid ratio heavy difference expands to positive direction, It was possible to introduce third component HC 290 into canister main body 11 without using gear pump.

[0118]

sampling it designated liquid phase L inside canister main body 11 as time wise, when composition proportion of liquid phase is pursued due to [gas chromatography], with approximately 1 hour it arrived in composition proportion of objective and stabilized.

これにより、効率よく 500kg の R403B が製造できた。

【0119】

(比較例 5)

図 4 に示した頂部に液導入口が開口された容器 40 を使用する以外は実施例 3 と同様にして、500kg の R403B を製造する。

25 deg C において最初に、第一成分として FC218(195kg)を、図示しないギアポンプを用いて容器本体 41 内に導入した。

次に第二成分 HCFC22(280kg)をギアポンプを使用することなく蒸気圧差のみによって導入したが、実施例 3 の場合より長時間を要した。

【0120】

次に第三成分 HC290(25kg)の導入に際しては、容器本体 41 内の第一成分と第二成分との混合物の液相 L を 20 deg C に冷却し、一方、第三成分 HC290 を 30 deg C に加温して容器本体 41 内に導入したところ、ギアポンプを使用することなく導入することができたが、実施例 3 の場合より長時間を要した。

【0121】

容器本体 41 内の液相 L を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより液相の組成割合を追跡したところ、目的の組成割合に到達し安定するまでに 24 時間以上を要した。

実施例 3 と比較例 5 とを比較すれば、本発明の混合冷媒の製造方法によって、きわめて効率よく混合冷媒が製造できることがわかる。

【0122】

(比較例 6)

実施例 3

と同様に図 1(a)(b)に示す容器 10 を用い、25 deg C において、ただし混合成分の導入順序を逆にして 500kg の R403B を製造する。

最初に、図示しないギアポンプを用いて HC290 (25kg)を容器に導入した。

次いで HCFC22(280kg)を同様にして導入した。

更に FC218(195kg)をギアポンプを用いずに蒸気圧差のみによって導入しようとしたが、逆の圧

objective and stabilized.

Because of this, it could produce R403B of 500 kg efficiently.

[0119]

(Comparative Example 5)

liquid inlet other than using canister 40 which aperture is done produces R403B of 500 kg in top which is shown in Figure 4 withas similar to Working Example 3.

In 25 deg C first, it introduced into canister main body 41 FC218 (195 kg ), makinguse of unshown gear pump as first component .

Next introduced second component HCFC 22 (280 kg ) with only vapor pressure difference without using the gear pump , but lengthy was required from in case of Working Example 3.

[0120]

Next it cooled liquid phase L of blend of first component and second component inside canister main body 41 in 20 deg C at time of introduction of the third component HC 290 (25 kg ), on one hand, heated third component HC 290 to 30 deg C and when itintroduces into canister main body 41, it was possible to introduce without using gear pump , but lengthy was required from in case of Working Example 3.

[0121]

Until sampling it designates liquid phase L inside canister main body 41 as timewise ,when composition proportion of liquid phase is pursued due to [gasukuromatografii ], it arrives in composition proportion of objective and stabilizes 24 hours or more were required.

If Working Example 3 and Comparative Example 5 are compared, with manufacturing method of mixed coolant of this invention , it understands that quite it can produce mixed coolant efficiently.

[0122]

(Comparative Example 6)

Working Example 3

R403B of 500 kg is produced with making use of canister 10 whichis shown in same way in Figure 1 (a ) (b ), in 25 deg C, however with introduction sequence of blended components as opposite.

First, HC 290 (25 kg ) was introduced into canister making use of the unshown gear pump .

Next it introduced HCFC 22 (280 kg ) in same way.

Furthermore it tried that without using gear pump will introduce the FC218 (195 kg ) with only vapor pressure



力差がつくために導入できず、ギアポンプを用いて加圧して導入した。

このとき HC290 の液比重は 0.492、HCFC22 の液比重は 1.191、HC290/HCFC22 混合物の液比重は 1.069、FC218 の液比重は 1.323 であった。

[0123]

容器本体 11 内の液相 L を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより液相の組成割合を追跡したところ、目的の組成割合に到達し安定するまでに比較例 5 より短縮されたものの、実施例 3 に比べると長時間を要した。

[0124]

(実施例 4)

図 3 に示す容器を用い、25 deg C において、HFC125(44 重量%)、HFC143a(52 重量%)及び HFC134a(4 重量%)からなる 3 成分系非共沸混合冷媒(通称「R404A」)を 500kg 製造する。

[0125]

図 3 に示す容器 30 は、耐圧密閉容器本体(以下、単に「容器本体」という)31 の底部を貫通して送液管 33 が挿入され、この送液管 33 の容器本体内部末端は、底部近傍に配置された導入部 34 に接続されている。

送液管 33 の容器外末端は、弁 36 を介して図示しない冷媒成分貯槽に接続されている。

導入部 34 は、内部が空洞とされた円盤状多孔体からなり、その下面は送液管 33 に接続され、上面は多数の細孔 35...によって容器本体 31 内に開口している。

この細孔 35...の総開口面積は送液管 33 の断面積と等しくされている。

一方、容器本体 31 の頂部近傍の壁面からは枝管 37 が引き出され、容器本体 31 内の液相 L が、液循環弁 38a、液循環ポンプ 39、及び液循環弁 38b を順次経由して送液管 33 に循環されるようになっている。

[0126]

difference, but not be able to introduce because the pressure difference of opposite is attached, pressurizing making use of gear pump, it introduced.

At time of this liquid ratio of HC 290 as for heavy 0.492, liquid ratio of HCFC 22 as for heavy 1.191, liquid ratio of HC 290/HCFC 22 blend as for heavy 1.069, liquid ratio of FC218 1.323 it was heavy.

[0123]

Until sampling it designates liquid phase L inside canister main body 11 as timewise, when composition proportion of liquid phase is pursued due to [gasukuromatografii], it arrives in composition proportion of objective and stabilizes Comparative Example 5 compared to although it was shortened, when you compare to Working Example 3, required lengthy.

[0124]

(Working Example 4)

HFC 125 (44 weight %), HFC 143a (52 weight %) and 3 -component system nonazeotropic mixed coolant where it consists of HFC134a (4 weight %) (common name "R404A") 500 kg is produced making use of canister which is shown in Figure 3, in 25 deg C.

[0125]

As for canister 30 which is shown in Figure 3, pressure resistant sealed container main body (Below, simply "canister main body" with you call) penetrating bottom of 31, liquid transport tube 33 is inserted, canister main body inside edge end of this liquid transport tube 33 is connected to inlet part 34 which is arranged in bottom vicinity.

canister outside edge end of liquid transport tube 33, through valve 36, is connected to unshown coolant component storage tank.

inlet part 34 consists of disk shape porous article where interior makes cavity, the bottom surface is connected by liquid transport tube 33, top with multiple pore 35\* aperture has made inside canister main body 31.

Entire opening area of this pore 35\* cross-sectional area of liquid transport tube 33 is made equal.

On one hand, branch tube 37 is pulled out from wall surface of top vicinity of canister main body 31, liquid phase L inside canister main body 31, sequential goes by way of the liquid circulation valve 38a, liquid circulation pump 39, and liquid circulation valve 38b and circulates to liquid transport tube 33 it groans.

[0126]

最初に液循環弁 38a, 38b を閉じ、図示しないギアポンプを用いて、第一成分として 3 成分中最も液比重が高い HFC134a(20kg)を、弁 36、送液管 33 及び導入部 34 を経由して容器本体 31 内に導入した。

この導入によって導入部 34 は液相 L 中に浸漬された。

[0127]

他の 2 成分の導入順序の決定に際して、25 deg C における液比重を比較した。

HFC134a と HFC125 とからなる重量割合約 8.3: 91.7 の混合物の液比重は 1.192 であり、これは HFC143a の液比重(0.931)より高いところから、HFC125 を第二成分とし、HFC143a を第三成分として選定し、この順序で HFC125(220kg)及び HFC143a(260kg)を、弁 36、送液管 33 及び導入部 34 を経由して容器本体 31 内に導入した。

[0128]

第二成分 HFC125 の導入に際しては補助的にギアポンプを使用したが、第一成分 HFC134a の蒸気圧 6.65bar に比べて HFC125 の蒸気圧が 13.77bar と高いので、小さい電力エネルギーで速やかに導入することができた。

また第三成分 HFC143a の導入に際しては、前記の HFC134a/HFC125 混合物の蒸気圧が 13.15bar であり、これに比べて第三成分 HFC143a の蒸気圧が 12.61bar と低く逆の蒸気圧差となったので、ギアポンプを用い加圧して導入した。

またこのとき、液循環弁 38a、液循環ポンプ 39、及び液循環弁 38b からなる循環系を作動させ、容器本体 31 内の液相 L を、送液管 33 を通じて循環させた。

[0129]

容器本体 31 内の液相 L を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより液相の組成割合を追跡したところ、約 30 分間で目的の組成割合に到達し安定した。

これにより、効率よく 500kg の R404A が製造できた。

[0130]

(比較例 7)

You closed liquid circulation valve 38a, 38b first, you introduced into canister main body 31 HFC134a (20 kg) whose in 3 component liquid ratio heavy is highest making use of unshown gear pump, as first component, via valve 36, liquid transport tube 33 and inlet part 34.

With this introduction inlet part 34 was soaked in liquid phase L.

[0127]

At time of decision of introduction sequence of other 2 component, it compared liquid ratio heavy in 25 deg C.

weight proportion which consists of HFC134a and HFC 125 approximately 8.3:liquid ratio of 91.7 blend as for heavy with 1.192, as for this liquid ratio of HFC 143a heavy (0.931) from a higher place, it designated HFC 125 as second component, it selected HFC 143a it introduced into canister main body 31 with the this order as third component, HFC 125 (220 kg) and HFC 143a (260 kg), via valve 36, liquid transport tube 33 and inlet part 34.

[0128]

gear pump was used for auxiliary at time of introduction of second component HFC 125 because vapor pressure of HFC 125 13.77 bar is high, but incomparison with vapor pressure 6.65bar of first component HFC134a, it was possible to introduce rapidly with small electric power energy.

In addition vapor pressure of aforementioned HFC134a /HFC 125 blend being 13.15 bar at time of introduction of third component HFC 143a, because vapor pressure of the third component HFC 143a 12.61 bar to be low became vapor pressure difference of opposite in comparison with this, pressurizing making use of gear pump, it introduced.

In addition at time of this, circulation system which consists of the liquid circulation valve 38a, liquid circulation pump 39, and liquid circulation valve 38b operating, it circulated liquid phase L inside the canister main body 31, via liquid transport tube 33.

[0129]

sampling it designated liquid phase L inside canister main body 31 as timewise, when composition proportion of liquid phase is pursued due to [gasukuromatografii], with approximately 30 min it arrived in composition proportion of objective and stabilized.

Because of this, it could produce R404A of 500 kg efficiently.

[0130]

(Comparative Example 7)

図3に示した容器を用い実施例4と同様にして、ただし混合成分の導入順序を逆にして500kgのR404Aを製造する。

最初に、図示しないギアポンプを用いてHFC143a(260kg)を容器本体31内に導入し、次いで順次にHFC125(220kg)及びHFC134a(20kg)をギアポンプを用いて容器本体31内に導入した。

このとき、HFC143aの液比重は0.931であり、HFC125の液比重は1.190であり、またHFC143a/HFC125混合物の液比重は1.035であり、HFC134aの液比重は1.206であった。

【0131】

更に、実施例4と同様に液循環弁38a、液循環ポンプ39、及び液循環弁38bからなる循環系を作動して液循環を行った。

容器本体31内の液相を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより液相の組成割合を追跡したところ、目的の組成割合に到達し安定するまでに実施例4より長時間を要し、従って循環に要する電力もより多く消費した。

【0132】

(実施例5)

図2(a)(b)に示す可搬式の容器20を用い、原料としてHFC134aと、予め混合されたHFC125及びHFC143aの重量割合約45.8:54.2の混合物を用い、25 deg CにおいてR404Aを100kg製造する。

【0133】

HFC134aの液比重が1.206であり、前記混合物の液比重が1.035であるところから、第一成分としてHFC134aを選定し、その4kgを、図示しないギアポンプを用いて、弁26、送液管23及び導入部24を経由して容器本体21内に導入した。

【0134】

次に第二成分として前記のHFC125/HFC143a混合物(96kg)を、同様にして導入部24を経由して容器本体21内に導入した。

この際、第一成分HFC134aの蒸気圧6.65barに比べ、HFC125/HFC143a混合物の蒸気圧が12.25barと高いので、第二成分は小さい電力エネルギーで速やかに導入することができた。

Making use of canister which is shown in Figure 3 R404A of 500 kg is produced to similar to Working Example 4, however with introduction sequence of blended components as opposite.

First, HFC 143a (260 kg) was introduced into canister main body 31 making use of the unshown gear pump, next HFC 125 (220 kg) and HFC134a (20 kg) was introduced into the canister main body 31 in sequential making use of gear pump.

At time of this, liquid ratio of HFC 143a as for heavy with 0.931, liquid ratio of HFC 125 as for heavy with 1.190, in addition the liquid ratio of HFC 143a/HFC 125 blend as for heavy with 1.035, liquid ratio of HFC134a 1.206 it was heavy.

【0131】

Furthermore, circulation system which consists of liquid circulation valve 38a, liquid circulation pump 39, and liquid circulation valve 38b in same way as Working Example 4 operating, it did liquid circulation.

Until sampling it designates liquid phase inside canister main body 31 as timewise, when composition proportion of liquid phase is pursued due to [gas chromatography], it arrives in composition proportion of objective and stabilizes it required lengthly from the Working Example 4, it consumed also electric power which therefore is required in circulation more.

【0132】

(Working Example 5)

Making use of canister 20 of portable type which is shown in Figure 2 (a)(b), as starting material R404A 100 kg is produced weight proportion of the HFC 125 and HFC 143a which HFC134a, beforehand are mixed approximately 45.8: making use of 54.2 blend, in 25 deg C.

【0133】

liquid ratio of HFC134a heavy with 1.206, selected HFC134a liquid ratio of aforementioned blend from place where 1.035 is heavy, as first component, introduced into canister main body 21 4 kg, making use of the unshown gear pump, via valve 26, liquid transport tube 23 and inlet part 24.

【0134】

Next as second component it introduced into canister main body 21 via inlet part 24 with the aforementioned HFC 125/HFC 143a blend (96 kg), as similar.

At time of this, in comparison with vapor pressure 6.65bar of first component HFC134a, because vapor pressure of HFC 125/HFC 143a blend 12.25 bar is high, as for second component it was possible to introduce rapidly with small electric power energy.

【0135】

容器本体 21 内の液相 L を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより液相の組成割合を追跡したところ、約 1 時間で目的の組成割合に到達し安定した。

これにより可搬式の容器内で効率よく 100kg の R404A を製造することができた。

【0136】

(比較例 8)

図 2(a)(b)に示す容器を用い実施例 5 と同様にして、ただし混合成分の導入順序を逆にして 100kg の R404A を製造する。

最初に、図示しないギアポンプを用いて実施例 5 と同じ組成割合の HFC125/HFC143a 混合物(96kg)を容器本体 21 内に導入し、次いで HFC134a(4kg)を導入した。

【0137】

容器本体 21 内の液相 L を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより液相の組成割合を追跡したところ、目的の組成割合に到達し安定するまでに実施例 5 より長時間を要した。

【0138】

(実施例 6)

図 1(a)(b)に示す容器 10 を用い、25 deg C において、HFC32(50 重量%)及び HFC125(50 重量%)からなる 2 成分系共沸混合冷媒(通称「R410A」)を 500kg 製造する。

図 1(a)(b)の容器 10 において、円盤状多孔体である導入部 14 に形成された多数の細孔 15...は、その総開口面積が送液管 13 の断面積と等しくされている。

【0139】

最初に、図示しないギアポンプを用いて、第一成分として液比重がより高い HFC125(250kg)を、弁 16、送液管 13 及び導入部 14 を経由して容器本体 11 内に導入し、次いで第二成分として、HFC32(250kg)を同様にして導入した。

HFC32 の導入終了付近では、容器本体内の蒸気圧が HFC32 のそれに近い値を示した。

electric power energy .

【0135】

sampling it designated liquid phase L inside canister main body 21 as timewise , when composition proportion of liquid phase is pursued due to [gasukuromatografii] , with approximately 1 hour it arrived in composition proportion of objective and stabilized.

Because of this it was possible to produce R404A of 100 kg efficiently inside canister of portable type .

【0136】

(Comparative Example 8 )

Making use of canister which is shown in Figure 2 (a) (b) R404A of 100 kg is produced to similar to Working Example 5, however with introduction sequence of blended components as opposite.

First, HFC 125/HFC 143a blend (96 kg ) of same composition proportion as Working Example 5 was introduced into canister main body 21 making use of unshown gear pump , HFC134a (4 kg ) was introduced next.

【0137】

Until sampling it designates liquid phase L inside canister main body 21 as timewise , when composition proportion of liquid phase is pursued due to [gasukuromatografii] , it arrives in composition proportion of objective and stabilizes lengthly was required from the Working Example 5.

【0138】

(Working Example 6 )

HFC32 (50 weight %) and 2 -component system azeotrope-like mixed coolant where it consists of HFC 125 (50 weight %) (common name "R410A ") 500 kg is produced making use of canister 10 which is shown in Figure 1 (a) (b) , in 25 deg C.

In canister 10 of Figure 1 (a) (b) , as for multiple pore 15\* which was formed to inlet part 14 which is a disk shape porous article , entire opening area cross-sectional area of liquid transport tube 13 is made equal.

【0139】

It introduced HFC32 (250 kg ) first, it introduced into canister main body 11 the HFC 125 (250 kg ) whose liquid ratio heavy is higher, via valve 16, liquid transport tube 13 and inlet part 14 making use of unshown gear pump , as first component , as second component next, in sameway.

With introduction end vicinity of HFC32 , value where the vapor pressure inside canister main body is close to that of HFC32 was shown

容器本体 11 内の液相 L を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより液相の組成割合を追跡したところ、約 1 時間で目的の組成割合に到達し安定した。

これにより、効率よく 500kg の R410A を製造することができた。

【0140】

(比較例 9)

実施例 6

と同様に図 1(a)(b)に示す容器 10 を用い、ただし混合成分の導入順序を逆にして 500kg の R410A を製造する。

最初に、図示しないギアポンプを用いて HFC32 (250kg)を容器本体 11 に導入し、次いで HFC125(250kg)を同様に導入した。

このとき、導入初期から逆の蒸気圧差がついて導入に長時間を要したため、実施例 6 に比べてポンプの電力をより多く消費した。

容器本体 11 内の液相 L を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより液相の組成割合を追跡したところ、目的の組成割合に到達し安定するまでに実施例 6 に比べ長時間を要した。

【0141】

(実施例 7)

図 1(a)、(b)に示した容器を用い、25 deg Cにおいて、HFC32(23 重量%)、HFC125(25 重量%)及び HFC134a(52 重量%)からなる 3 成分系非共沸混合冷媒(通称「R407C」)を 500kg 製造する。

図 1(a)、(b)の装置において、円盤状多孔体である導入部 14 に形成された多数の細孔 15...は、その総開口面積が送液管 13 の断面積と等しくされている。

【0142】

最初に、25 deg C において第一成分の液比重が第二成分の液比重より大きくなる組み合わせを選定した。

次に、その第一成分と第二成分の混合物と残りの第三成分の 25 deg C における蒸気圧を比較

HFC32 was shown.

sampling it designated liquid phase L inside canister main body 11 as timewise, when composition proportion of liquid phase is pursued due to [gasukuromatografii], with approximately 1 hour it arrived in composition proportion of objective and stabilized.

Because of this, it was possible to produce R410A of 500 kg efficiently.

[0140]

(Comparative Example 9)

Working Example 6

R410A of 500 kg is produced with making use of canister 10 which is shown in same way in Figure 1 (a) (b), however with introduction sequence of blended components as opposite.

First, it introduced HFC32 (250 kg) into canister main body 11 making use of the unshown gear pump, next it introduced HFC 125 (250 kg) in same way.

At time of this, vapor pressure difference of opposite being attached from introduction initial stage, because lengthy is required in introduction, electric power of pump was consumed more in comparison with Working Example 6.

Until sampling it designates liquid phase L inside canister main body 11 as timewise, when composition proportion of liquid phase is pursued due to [gasukuromatografii], it arrives in composition proportion of objective and stabilizes lengthy was required in comparison with Working Example 6.

[0141]

(Working Example 7)

HFC32 (23 weight %), HFC 125 (25 weight %) and 3-component system nonazeotropic mixed coolant where it consists of HFC134a (52 weight %) (common name "R407C") 500 kg is produced Figure 1 (a), making use of canister which is shown in (b), in 25 deg C.

Figure 1 (a), in device of (b), as for multiple pore 15\* which was formed to inlet part 14 which is a disk shape porous article, entire opening [ro] surface area the cross-sectional area of liquid transport tube 13 is made equal.

[0142]

First, liquid ratio of first component heavy liquid ratio of second component heavy compared to selected combination which becomes large in 25 deg C.

Next, first component and blend of second component and vapor pressure in 25 deg C of remaining third component

した。

HFC134a の液比重が 1.206、HFC32 の液比重が 0.961 であり、またその重量割合が約 69.3:30.7 の混合物の蒸気圧が 11.17bar であり、これは HFC125 の蒸気圧(13.77bar)より低いことから、HFC134a(260kg)を第一成分、HFC32(115kg)を第二成分、及び HFC125(125kg)を第三成分として選定し、この順序で弁 16、送液管 13 及び導入部 14 を経由して容器本体 11 内に導入した。

【0143】

第一成分である HFC134a は、図示しないギアポンプを用い送液管 13 及び導入部 14 を経由して容器本体 11 内に導入した。

導入終了時に、導入部 14 は液相 L 中にあった。

第二成分及び第三成分の導入に際しては、第一成分 HFC134a の蒸気圧が 6.65bar であるのに対して第二成分 HFC32 の蒸気圧が 16.91bar と高く、また、これらの混合物の蒸気圧が 11.17bar と、第三成分の HFC125 の蒸気圧 13.77bar より低く設定されているので、ギアポンプを使用することなく蒸気圧差のみによって導入することができ、電力エネルギーを節減することができた。

【0144】

容器本体 11 内の液相 L を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより液相の組成割合を追跡したところ、約 1 時間で目的の組成割合に到達し安定した。

これにより効率よく 500kg の R407C が製造できた。

【0145】

(実施例 8)

図 3 に示す容器を用い、25 deg C において、HFC125(44 重量%)、HFC143a(52 重量%)及び HFC134a(4 重量%)からなる 3 成分系非共沸混合冷媒(通称「R404A」)を 500kg 製造する。

図 3 に示す容器 30 は、容器本体 31 の底部を貫通して送液管 33 が挿入され、この送液管 33 の容器本体内末端は、底部近傍に配置された導入部 34 に接続されている。

送液管 33 の容器外末端は、弁 36 を介して図示

were compared.

liquid ratio of HFC134a heavy 1.206, liquid ratio of HFC32 heavy with 0.961, in addition weight proportion approximately 69.3: 30.7 vapor pressure of blend being 11.17 bar, as for this vapor pressure of HFC 125 (13.77 bar) from a lower thing, HFC134a (260 kg) first component, HFC32 (115 kg) it selected second component, and HFC 125 (125 kg) it introduced into canister main body 11 with this order as third component, via valve 16, liquid transport tube 13 and inlet part 14.

【0143】

It introduced HFC134a which is a first component, into canister main body 11 via liquid transport tube 13 and inlet part 14 making use of unshown gear pump.

At time of introduction end, inlet part 14 was in liquid phase L.

At time of introduction of second component and third component, vapor pressure of second component HFC32 16.91 bar to be high vis-a-vis vapor pressure of first component HFC134a being 6.65 bar, in addition, because vapor pressure of these blend is lower set than 11.17 bar and vapor pressure 13.77bar of HFC 125 of third component, Could introduce with only vapor pressure difference without using gear pump it was possible conservation to do electric power energy.

【0144】

sampling it designated liquid phase L inside canister main body 11 as timewise, when composition proportion of liquid phase is pursued due to [gasakuromatografii], with approximately 1 hour it arrived in composition proportion of objective and stabilized.

Because of this it could produce R407C of 500 kg efficiently.

【0145】

(Working Example 8)

HFC 125 (44 weight %), HFC 143a (52 weight %) and 3 -component system nonazeotropic mixed coolant where it consists of HFC134a (4 weight %) (common name "R404A") 500 kg is produced making use of canister which is shown in Figure 3, in 25 deg C.

As for canister 30 which is shown in Figure 3, penetrating bottom of canister main body 31, liquid transport tube 33 is inserted, canister main body inside edge end of this liquid transport tube 33 is connected to inlet part 34 which is arranged in bottom vicinity.

canister outside edge end of liquid transport tube 33, through

しない冷媒成分貯槽に接続されている。

導入部 34 は、内部が空洞とされた円盤状多孔体からなり、その下面は送液管 33 に接続され、上面は多数の細孔 35…によって容器本体 31 内に開口している。

この細孔 35…の総開口面積は送液管 33 の断面積と等しくされている。

一方、容器本体 31 の頂部近傍の壁面からは枝管 37 が引き出され、容器本体 31 内の液相 L が、液循環弁 38a、液循環ポンプ 39、及び液循環弁 38b を順次経由して送液管 33 に循環されるようになっている。

#### [0146]

最初に 25 deg C において第一成分の液比重が第二成分の液比重より大きくなる組合わせを選定した。

次に、その第一成分と第二成分の混合物と残りの第三成分の 25 deg C における蒸気圧を比較した。

HFC134a の液比重が 1.206、HFC143a の液比重が 0.931 であり、またその重量割合が約 7.1:92.9 の混合物の蒸気圧が 12.34bar であり、これは HFC125 の蒸気圧(13.77bar)より低いことから、HFC134a(20kg)を第一成分、HFC143a(260kg)を第二成分、及び HFC125(220kg)を第三成分として選定し、この順序で弁 36、送液管 33 及び導入部 34 を経由して容器本体 31 内に導入した。

#### [0147]

第一成分である HFC134a は図示しないギアポンプを用い弁 36、送液管 33 及び導入部 34 を経由して容器本体 31 内に導入した。

導入終了時に、導入部 34 は液相 L 中に浸漬されていた。

第二成分の導入に際してはギアポンプを補助的に使用したが、第一成分 HFC134a の蒸気圧が 6.65bar であるのに対して第二成分 HFC143a の蒸気圧が 12.61bar と高いので、小さい電力エネルギーで導入することができた。

また、これらの混合物の蒸気圧が 12.34bar と、第三成分の HFC125 の蒸気圧 13.77bar より低く設定されているので、第三成分はギアポンプを使用することなく蒸気圧差のみによって導入することができ、全体として電力エネルギーを節

valve 36, is connected to unshown coolant component storage tank .

inlet part 34 consists of disk shape porous article where interior makes cavity , the bottom surface is connected by liquid transport tube 33, top with multiple pore 35\* aperture has made inside canister main body 31 .

Entire opening area of this pore 35\* cross-sectional area of liquid transport tube 33 is made equal.

On one hand, branch tube 37 is pulled out from wall surface of top vicinity of canister main body 31 , liquid phase L inside canister main body 31 , sequential goes by way of the liquid circulation valve 38a, liquid circulation pump 39, and liquid circulation valve 38b and circulates to liquid transport tube 33 it groans.

#### [0146]

First liquid ratio of first component heavy liquid ratio of second component heavy compared to selected combination which becomes large in 25 deg C.

Next, first component and blend of second component and vapor pressure in 25 deg C of remaining third component were compared.

liquid ratio of HFC134a heavy 1.206, liquid ratio of HFC 143a heavy with 0.931, in addition weight proportion approximately 7.1: 92.9 vapor pressure of blend being 12.34 bar , as for this vapor pressure of HFC 125 (13.77 bar) from a lower thing, HFC134a (20 kg) first component , HFC 143a (260 kg) it selected second component , and HFC 125 (220 kg) it introduced into canister main body 31 with this order as third component , via valve 36, liquid transport tube 33 and inlet part 34.

#### [0147]

HFC134a which is a first component introduced into canister main body 31 via valve 36, liquid transport tube 33 and inlet part 34 making use of unshown gear pump .

At time of introduction end, inlet part 34 was soaked in liquid phase L.

gear pump was used for auxiliary at time of introduction of second component because vapor pressure of second component HFC 143a 12.61 bar is high, but vis-a-vis vapor pressure of first component HFC134a being 6.65 bar , it was possible to introduce with small electric power energy .

In addition, because vapor pressure of these blend is lower set than 12.34 bar and vapor pressure 13.77bar of HFC 125 of third component , as for third component could introduce with only vapor pressure difference without using gear pump , it was possible conservation to do electric power energy , as



減することができた。

[0148]

更に、液循環弁 38a、液循環ポンプ 39 及び液循環弁 38b からなる循環系を作動させ、容器本体 31 内の液相 L を、送液管 33 を通じて循環させた。

容器本体 31 内の液相 L を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより液相の組成割合を追跡したところ、約 30 分間で目的の組成割合に到達し安定した。

これにより、効率よく 500kg の R404A が製造できた。

[0149]

以上、本発明の請求項 1 に基づく実施例 1~実施例 6 を比較例 1~比較例 9 と比較すると、冷媒成分の導入順序を、導入しようとする冷媒成分の液比重が容器内にすでに導入済みの冷媒成分の液相の比重より導入温度において低くなるように選択し、導入しようとする冷媒成分の液比重と容器内にすでに導入済みの冷媒成分の液相の比重との比重差が 0.01 以上となるように選択すると共に、後から導入する冷媒成分を容器内の液相の内部に導入するという比較的簡単な本発明の請求項 1 の製造方法によって、冷媒成分の混合が促進され、かつ好ましくは、導入しようとする冷媒成分の蒸気圧が容器内にすでに導入済みの液相の蒸気圧より高くなるように温度条件を設定することによって、経済的かつ効率的に混合冷媒が製造できることがわかる。

[0150]

また、本発明の請求項 3 に基づく実施例 7~実施例 8 を比較例 1、2 及び比較例 7 と比較すると、特に、HFC32、HFC143a 及び HFC125 の群から選ばれた 2 種の冷媒成分と HFC134a とからなる 3 成分系混合冷媒を製造する場合においては、冷媒成分の導入順序を、初期に導入する 2 種の冷媒成分について、導入しようとする冷媒成分の液比重が、容器内にすでに導入済みの冷媒成分の液比重より導入温度において低くなるように選択し、かつ最後に導入する冷媒成分について、その蒸気圧が、容器内にすでに導入済みの混合物の蒸気圧より導入温度において高く

entirety .

[0148]

Furthermore, circulation system which consists of liquid circulation valve 38a, liquid circulation pump 39 and liquid circulation valve 38b operating, it circulated liquid phase L inside canister main body 31, via liquid transport tube 33.

sampling it designated liquid phase L inside canister main body 31 as timewise, when composition proportion of liquid phase is pursued due to [gasukuromatogurafii], with approximately 30 min it arrived in composition proportion of objective and stabilized.

Because of this, it could produce R404A of 500 kg efficiently.

[0149]

When above, Working Example 1~Working Example 6 which is based on Claim 1 of this invention is compared with Comparative Example 1~Comparative Example 9, in order liquid ratio of coolant component which it tries to introduce introduction sequence of coolant component, heavy inside canister low to become already from density of liquid phase of coolant component of the introduction being completed in introduction temperature it selects, In order liquid ratio of coolant component which it tries to introduce heavy and already for density difference of density of liquid phase of coolant component of the introduction being completed to become 0.01 or more inside canister as it selects, introduces coolant component which is introduced from after into interior of liquid phase inside canister, with manufacturing method of the Claim 1 of relatively simple this invention that, mixture of coolant component is promoted, At same time in order vapor pressure of coolant component which preferably, it tries to introduce inside canister already than vapor pressure of the liquid phase of introduction being completed to become higher by fact that temperature condition is set, it understands that it can produce mixed coolant in economical and efficient.

[0150]

In addition, when Working Example 7~Working Example 8 which is based on Claim 3 of this invention is compared with Comparative Example 1, 2 and Comparative Example 7, when especially, coolant component of 2 kinds which are chosen from group of HFC32, HFC 143a and HFC 125 and it produces 3 -component system mixed coolant where it consists of HFC134a, putting, concerning coolant component of 2 kinds which introduce introduction sequence of the coolant component, into initial stage, vapor pressure, to become high inside canister already from vapor pressure of blend of introduction being completed in introduction temperature in order liquid ratio of coolant component which



なるように選択し、かつ冷媒成分を、導入済み液相の内部に導入するという比較的簡単な本発明の請求項 3 の製造方法によって経済的かつ効率的に当該 3 成分系混合冷媒が製造できることがわかる。

【0102】

## 比較例 2

の順序で導入する場合の容器内液相の比重は、最初の HFC32 の液比重が 0.961 であり、次に導入する HFC125 の液比重が 1.190 であって、後から導入する成分の液比重のほうが高い。

また HFC32 と HFC125 との混合物の液比重が 1.069 であり、最後に導入する HFC134a の液比重が 1.206 であるので、この場合も後から導入する成分の液比重のほうが高い。

この結果、容器内の液相 L を経時的にサンプリングし、ガスクロマトグラフィーにより液相の組成割合を追跡したところ、目的の組成割合に到達し安定するまでに比較例 1 より短縮されたものの、実施例 1 に比べ長時間を要した。

【0151】

## 【発明の効果】

本発明の請求項 1 に係わる混合冷媒の製造方法は、冷媒成分の導入順序を、後から導入しようとする冷媒成分の液比重が容器内にすでに導入済みの冷媒成分の液比重より導入温度において低くなるように選択し、後から導入しようとする冷媒成分の液比重と容器内にすでに導入済みの冷媒成分の液比重との比重差を 0.01 以上とし、かつ後から導入しようとする冷媒成分を、導入済み冷媒成分の液相の内部に導入するものであるため、動力攪拌を必要とせず、又は僅かな補助的攪拌によって、短時間に効率よく冷媒成分の均一な混合を達成することができる。

また、特定の HFC 系冷媒成分からなる 3 成分系混合冷媒に関する本発明の請求項 3 に係わる

it tries to introduce heavy, inside the canister way it becomes low, already in from liquid ratio heavy introduction temperature of the coolant component of introduction being completed to select, concerning the coolant component which at same time is introduced lastly, it selects, At same time it understands that with manufacturing method of Claim 3 of relatively simple this invention that it can produce this said 3-component system mixed coolant in economical and efficient introduces coolant component, into interior of introduction being completed liquid phase.

【0102】

## Comparative Example 2

As for density of canister internal liquid phase when it introduces with order, liquid ratio heavy of initial HFC32 with 0.961, liquid ratio heavy of HFC 125 which is introduced next with 1.190, component which is introduced from after liquid ratio heavy is high.

In addition because liquid ratio heavy of blend of HFC32 and the HFC 125 with 1.069, liquid ratio of HFC134a which is introduced lastly 1.206 is heavy, in case of this component which is introduced from after liquid ratio heavy is higher.

Until this result, sampling it designates liquid phase L inside canister as timewise, when composition proportion of liquid phase is pursued due to [gasakuromatografii], it arrives in composition proportion of objective and stabilizes Comparative Example 1 compared to although it was shortened, required lengthy in comparison with the Working Example 1.

【0151】

## [Effects of the Invention]

In order liquid ratio of coolant component which it tries to introduce introduction sequence of coolant component, from after heavy inside canister low to become already in from liquid ratio heavy introduction temperature of coolant component of introduction being completed it selects manufacturing method of mixed coolant which relates to Claim 1 of this invention, liquid ratio of coolant component which it tries to introduce from after heavy and to designate liquid ratio heavy density difference of coolant component of the introduction being completed as 0.01 or more already inside canister, because coolant component which at same time it tries to introduce from after, it is something which is introduced into interior of liquid phase of introduction being completed coolant component, power churning not to need, or with little auxiliary churning, uniform mixing of coolant component can be achieved to short time efficiently.

In addition, it selects manufacturing method which relates to Claim 3 of the this invention regarding 3-component system

製造方法は、初期の 2 成分の容器への導入順序を、導入温度において、液比重が低くなる順に選択し、かつ最後の 1 成分の蒸気圧を初期の 2 成分の混合物の蒸気圧より高くなるように選択し、かつ後から導入しようとする冷媒成分を導入済み冷媒成分の液相の内部に導入するものである。動力攪拌を必要とせず、又は僅かな補助的攪拌によって、短時間に効率よく冷媒成分の均一な混合を達成することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

(a)は本発明の方法を実施するための容器の一例を示す断面図、(b)はその冷媒成分導入部を示す斜視図。

##### 【図2】

(a)は本発明の方法を実施するための容器の他の一例を示す断面図、(b)はその冷媒成分導入部を示す斜視図。

##### 【図3】

本発明の方法を実施するための容器の更に他の一例を示す断面図。

##### 【図4】

混合冷媒を製造する従来の容器の一例を示す断面図。

##### 【図5】

混合冷媒を製造する従来の容器の他の一例を示す断面図。

#### 【符号の説明】

10

容器

11

容器本体

12

底部

13

送液管

14

mixed coolant where it consists of specific HFC type coolant component, in order where liquid ratio heavy becomes low introduction sequence to canister of 2 component of initial stage, in introduction temperature, at same time in order to become higher than vapor pressure of blend of 2 component of initial stage, it selects vapor pressure of last 1 component, At same time because coolant component which it tries to introduce from after it is something which is introduced into interior of liquid phase of introduction being completed coolant component, power churning it does not need, or with little auxiliary churning, can achieve uniform mixing of the coolant component to short time efficiently.

#### [Brief Explanation of the Drawing (s)]

##### [Figure 1]

As for (a) as for sectional view, (b) which shows one example of canister in order to execute method of this invention oblique view, which shows the coolant component inlet part

##### [Figure 2]

As for (a) as for sectional view, (b) which shows other one example of the canister in order to execute method of this invention oblique view, which shows coolant component inlet part

##### [Figure 3]

sectional view, which shows furthermore other one example of canister in order to execute method of this invention

##### [Figure 4]

sectional view, which shows one example of conventional canister which produces mixed coolant

##### [Figure 5]

sectional view, which shows other one example of conventional canister which produces the mixed coolant

#### [Explanation of Symbols in Drawings]

10

canister

11

canister main body

12

bottom

13

liquid transport tube

14

導入部	inlet part
15	15
細孔	pore
16	16
弁	valve
20	20
容器	canister
21	21
容器本体	canister main body
22	22
頂部	top
23	23
送液管	liquid transport tube
24	24
導入部	inlet part
25	25
細孔	pore
26	26
弁	valve
30	30
容器	canister
31	31
容器本体	canister main body
33	33
送液管	liquid transport tube
34	34
導入部	inlet part
35	35
細孔	pore
36	36
弁	valve
37	37
枝管	branch tube
38a	38 a
液循環弁	liquid circulation valve

38b

液循環弁

39

液循環ポンプ

L

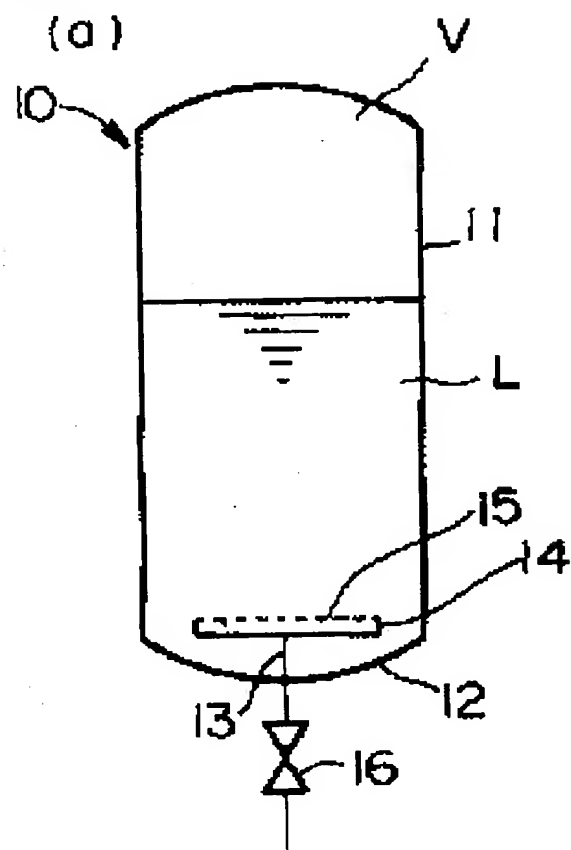
液相

V

気相

Drawings

【図1】



【図2】

38 b

liquid circulation valve

39

liquid circulation pump

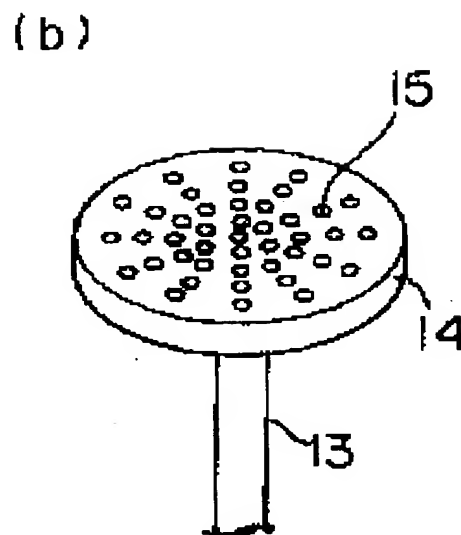
L

liquid phase

V

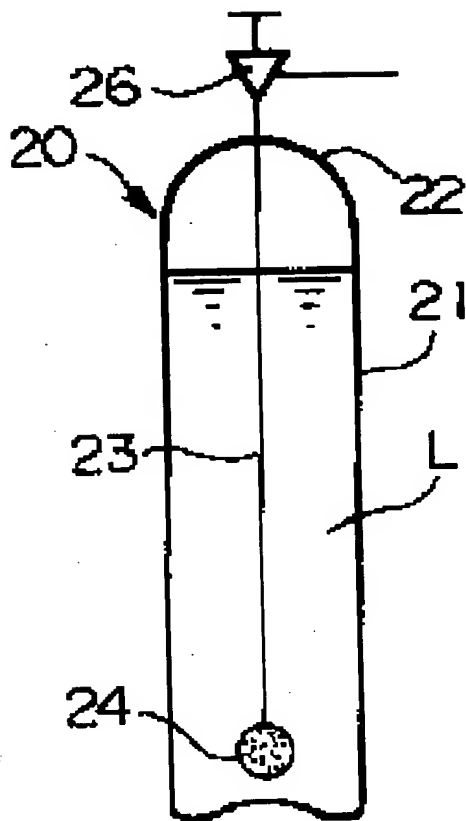
gas phase

[Figure 1]



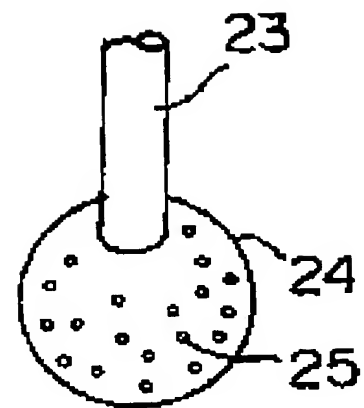
[Figure 2]

(a)

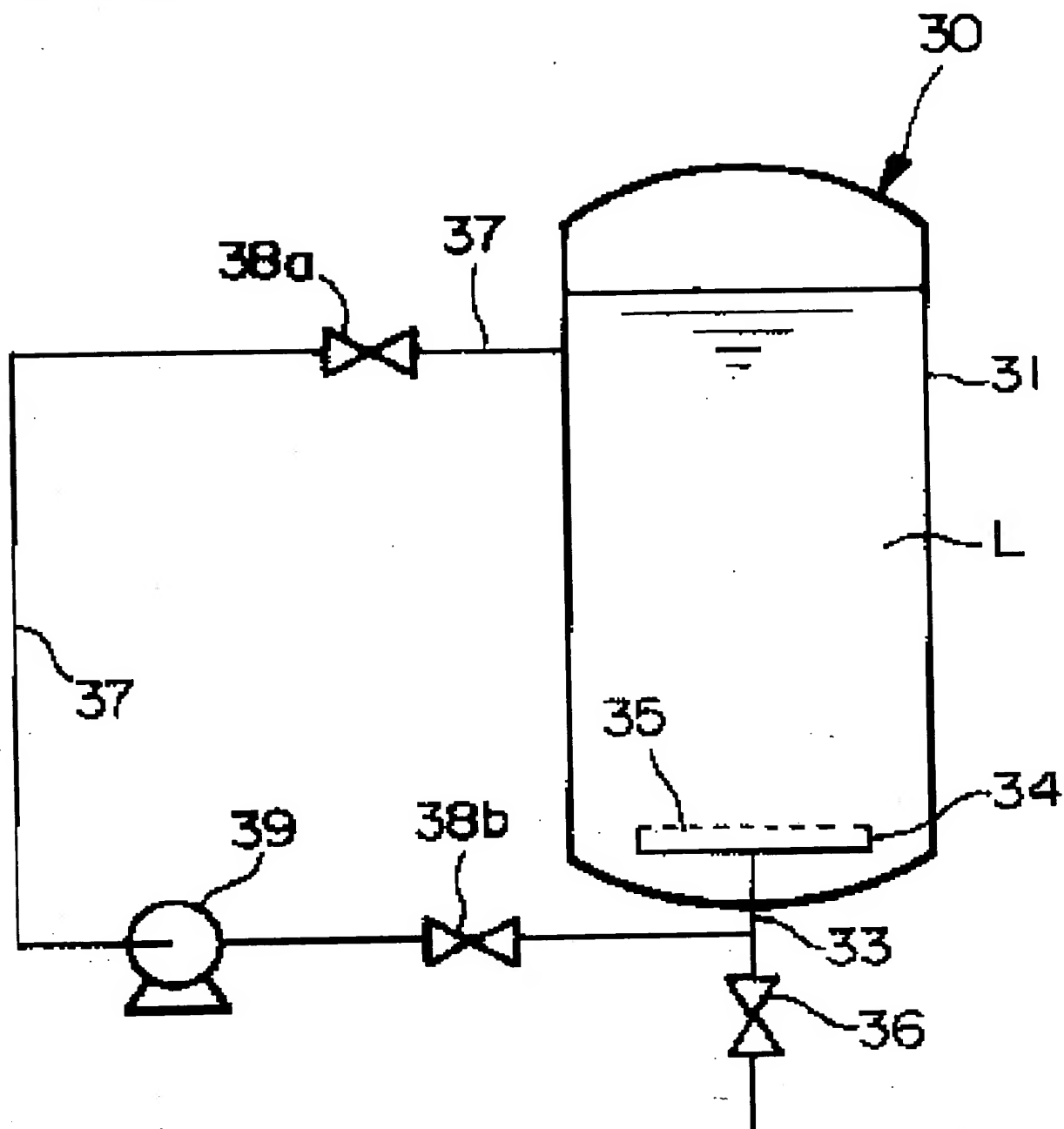


【図3】

(b)

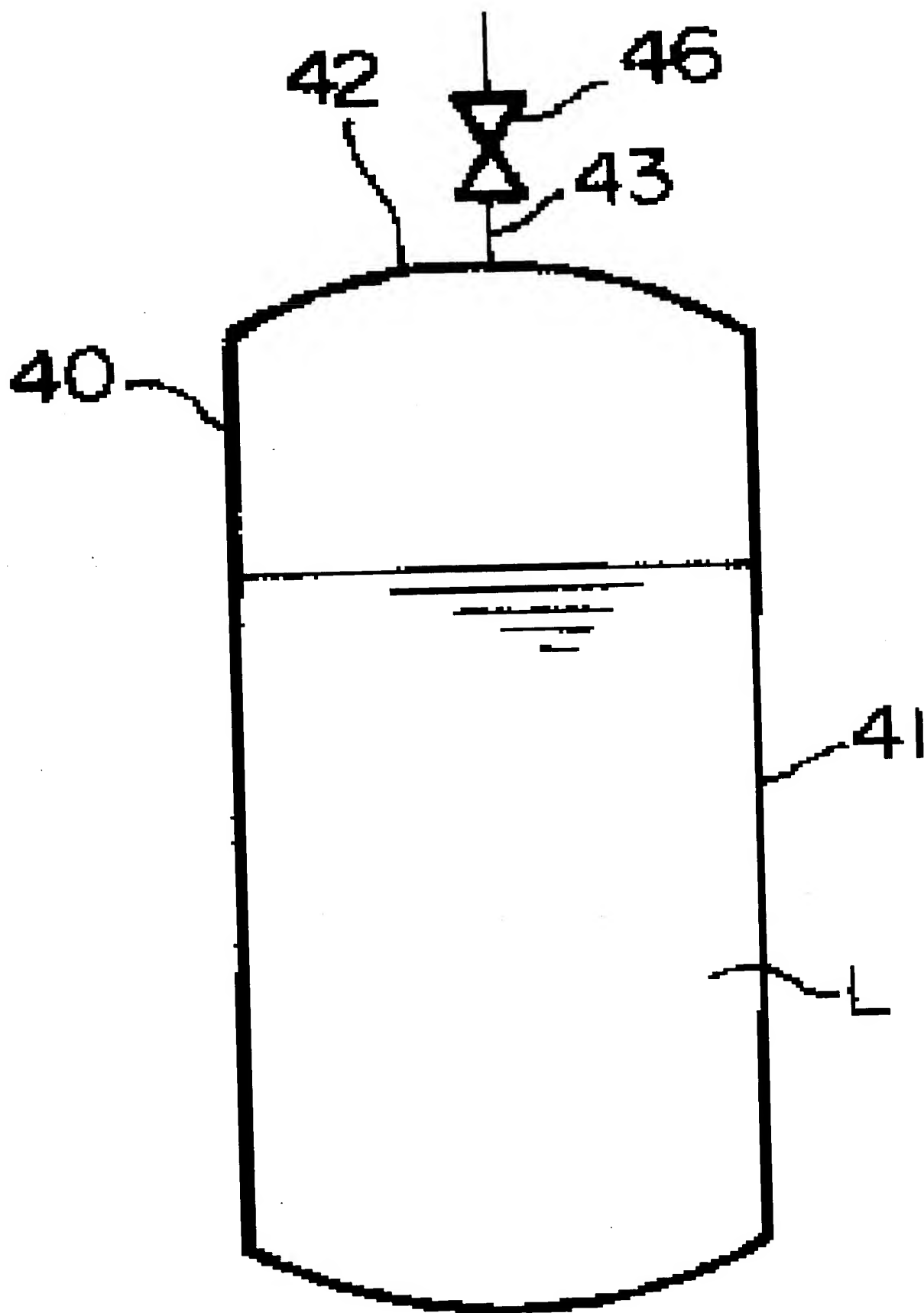


[Figure 3]



【図4】

[Figure 4]



【図5】

[Figure 5]



